



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANGELA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA

O EFEITO DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF2101 E
SAF2205 NITRETADOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

CURITIBA

2020

ANGELA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA

O EFEITO DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF2101 E
SAF2205 NITRETADOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes

Coorientador: Prof. Dr. Walmor Cardoso Godoi

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

O48e

Oliveira, Angela Maria Cordeiro de

O efeito do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex SAF2101 e SAF2205 nitretados por implantação iônica / Angela Maria Cordeiro de Oliveira. Curitiba, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE da Universidade Federal do Paraná.

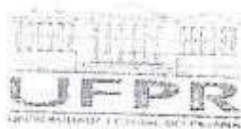
Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés

Coorientador: Prof. Dr. Walmor Cardoso Godoi

1. Engenharia. I. Cortés, Ramón Sigifredo. II. Godoi, Walmor Cardoso. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 620.11

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE CIÊNCIAS
EXATAS UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-
GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS -
40001016033P9

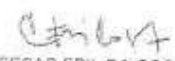
TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de ÂNGELA MARIA CORDEIRO DE OLIVEIRA intitulada: O EFEITO DO HIDROGÊNIO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SAF2101 E SAF2205 NITRETADOS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA, sob orientação do Prof. Dr. RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Junho de 2020


RAMON SIGIFREDO CORTES PAREDES
Presidente da Banca Examinadora


SIDNEI ANTONIO PIANARO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)


CESAR EDIL DA COSTA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA)


SERGIO LUIZ HENZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


PAULO VICTOR PRESTES MARCONDES
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


GUSTAVO BRAVARSCO SUCHARSKI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pois sem Ele nada é possível.
- Ao meu esposo João, aos meus filhos João Ângelo e Nizandre, ao meu genro Enzo, aos meus netos Eros, Lorenzo e Alice pelo apoio e carinho diário.
- Aos meus familiares: João Carlos, Rita, André, Ana Cristina, Lúcia, Marilis, João Henrique, Adriana, David, Aparício e sobrinhos pelo incentivo constante.
- Ao meu amigo Walmor Cardoso Godoi, porque quando tudo parecia perdido ele foi a luz que indicou o caminho a ser seguido.
- À minha amiga Ana Paula Vaz companheira de toda minha jornada acadêmica.
- Ao professor Ramón Sigifredo Cortés Paredes pelas discussões dos resultados e apoio nos momentos difíceis.
- À minha amiga Cecília pela amizade e imagens de AFM.
- Ao professor Carlos Siqueira por disponibilizar laboratório e microscópio óptico, além de conversas agradáveis.
- Ao CEEP que oportunizou esta defesa.

*“Ninguém pode voltar atrás e fazer um novo começo.
Mas qualquer um pode recomeçar e fazer um novo fim.”*

RESUMO

Muitas pesquisas são realizadas nos aços inoxidáveis duplex devido ao aumento do custo do níquel nas últimas décadas. Estes aços possuem favorável combinação das propriedades tanto dos aços inoxidáveis austeníticos como dos ferríticos, ou seja, têm elevada resistência mecânica, boa tenacidade, muito boa resistência à corrosão em diversos meios e excelente resistência à fadiga e à corrosão sob tensão. Nas operações de extração, produção e refino do petróleo, os problemas e os prejuízos, ocasionados pela corrosão e os efeitos deletérios do hidrogênio são enormes. Portanto, os tratamentos superficiais encontrados na indústria vão desde modificações das superfícies de componentes até à deposição de materiais mais nobres que aumentem a resistência do equipamento ao meio agressivo ou rico em hidrogênio. O hidrogênio tem uma habilidade única de penetrar vários metais sólidos diretamente, devido a seu “ordinário” estado gasoso, quando este metal se encontra num estado susceptível. A habilidade de penetração do hidrogênio é aprimorada por ionização ou pela dissociação de átomos, dessa maneira o hidrogênio consegue penetrar em materiais que antes eram impenetráveis. Assim, são constantes os estudos para impedir a entrada do hidrogênio no material em uso. O objetivo deste trabalho foi avaliar a combinação de aços mais baratos aliados à técnica de nitretação para impedir a entrada de hidrogênio no material. Foram analisados dois tipos de aços inoxidáveis duplex, SAF2101 e SAF2205; com tempos de 1 e 4 horas de nitretação e temperaturas de 300 e 380°C, perante hidrogenação catódica. Neste estudo constatou-se que o hidrogênio pode induzir a formação de fase sigma à temperatura ambiente no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101. Verificou-se que a temperatura de nitretação de 380°C foi ineficiente frente ao hidrogênio. Para o aço SAF2101 o tempo de 1 hora e temperatura de 300°C de nitretação apresentou melhor resposta, pois não formou fase sigma (σ) como no aço não nitretado e consequentemente não apresentou corrosão por pites. Enquanto que para o aço SAF2205 o melhor desempenho foi obtido com temperatura de 300°C e tempo de 4 horas de nitretação, nesta condição o aço não trincou e não transformou fase como no aço não nitretado.

Palavras-chaves: aço inoxidável duplex, hidrogenação, fragilização por hidrogênio, transformação de fases, corrosão localizada.

ABSTRACT

Many investigations have been performed in duplex stainless steel due to rising cost of nickel in recent decades. These steels have a favorable combination of properties of both the austenitic and the ferritic, that is, have high mechanical strength, good toughness, very good resistance to corrosion various means and excellent resistance to fatigue and stress corrosion. In mining operations, production and refining of oil, problems and damage, caused by corrosion and the damaging effects of hydrogen are enormous. Therefore, surface treatments found in the industry ranging from modifications of the surfaces of components to the deposition of more noble materials which increase resistance to aggressive media equipment or hydrogen-rich. Hydrogen has a unique ability to penetrate several solid metals directly, due to its "ordinary" gaseous state, when this metal is in a state capable. The ability of penetration of hydrogen is enhanced by dissociation or ionization of atoms, thus the hydrogen can penetrate materials that were previously impenetrable. Thus, the studies are set to prevent entry of hydrogen into the material in use. The aim of this study was to evaluate the combination of cheaper steels combined with nitriding technique to prevent the entry of hydrogen into the material. We analyzed two types of duplex stainless steels, SAF2101 and SAF2205, with times of 1 and 4 hours and nitriding temperatures of 300 to 380 ° C, before hydrogenation cathode. In this study it was found that hydrogen can induce the formation of sigma phase at room temperature on duplex stainless steel SAF2101 type. It was found that the nitriding temperature of 380 ° C was ineffective against the hydrogen. For steel SAF2101 time of 1 hour and at 300 ° C nitriding showed a better response, since not formed as sigma phase (σ) in steel not nitrided and thus showed no pitting corrosion. Whereas for steel SAF2205 the best performance was obtained at 300 ° C and a time of 4 hours of nitriding steel in this condition not cracked and non-transformed as in stage non-nitrided steel.

Keywords: duplex stainless steel, hydrogenation, hydrogen embrittlement, phase transformation, localized corrosion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 CONTEXTO E PROBLEMA	10
1.2 OBJETIVOS	12
1.2.1. OBJETIVO GERAL	12
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
1.3 JUSTIFICATIVA	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS	15
2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	16
2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	17
2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	18
2.2 HIDROGÊNIO	19
2.2.1 ASPECTOS FUNDAMENTAIS	19
2.2.2 FONTES DE HIDROGÊNIO	23
2.2.3 EFEITOS INDUZIDOS PELO HIDROGÊNIO	24
2.2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	25
2.2.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASES	27
2.2.6 BANDAS DE DESLIZAMENTO	29
2.2.7 TRINCAS SUPERFICIAIS	30
2.2.8 ALTERAÇÕES EM PROPRIEDADES MECÂNICAS	31
2.2.9 EFEITO DA FERRITA δ NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	32
2.2.10 TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO	33
2.3 CORROSÃO POR PITES	36
2.3.1 CORROSÃO NOS AÇOS	37
2.3.2 FASE SIGMA (σ)	38
2.4. NITRETAÇÃO	40

2.4.1. NITRETAÇÃO A PLASMA	41
2.4.2. NITRETAÇÃO IÔNICA	41
2.4.3. NITRETAÇÃO DE AÇOS	43
3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	44
3.1 GENERALIDADES.....	44
3.2 MATERIAIS.....	45
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
3.4 NITRETAÇÃO	46
3.5 HIDROGENAÇÃO.....	48
3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	49
3.7. MICROSCOPIA	52
3.7.1. MICROSCOPIA ÓPTICA	52
3.7.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52
3.7.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	55
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	57
4.1.1. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101 LONGITUDINAL.....	57
4.1.2. AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 430	68
4.1.3. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205 LONGITUDINAL.....	73
4.1.3. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101LONGITUDINAL – NITRETADO	83
4.1.4. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205 LONGITUDINAL - NITRETADO	93
4.1.5. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101 TRANSVERSAL – NITRETADO	105
4.1.6. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2201TRANSVERSAL – NITRETADO	113
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124
6 CONCLUSÕES	125
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E PROBLEMA

Em virtude da elevação do preço do níquel, a partir de 1990 os aços inoxidáveis duplex estão sendo muito pesquisados, de acordo com Mei e Guimarães (2010), Verma et al (2016) e Manova e Mändl (2017). Estes aços possuem uma combinação favorável das propriedades tanto dos aços inoxidáveis austeníticos como dos ferríticos, ou seja, têm elevada resistência mecânica, boa tenacidade, muito boa resistência à corrosão em diversos meios e excelente resistência à fadiga e à corrosão sob tensão. A microestrutura e a combinação das propriedades são obtidas geralmente através do aumento dos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio quando comparados com os aços inoxidáveis austeníticos. Porém, estas alterações de composição química elevam a estabilidade da fase sigma (σ) e ainda possibilitam o aparecimento da fase qui (χ) e de outras fases intermetálicas. Portanto, é preciso prevenir não só a precipitação de carbonetos após a solubilização como também a precipitação das fases σ e χ , pois fragilizam o material e afetam a resistência à corrosão. Assim, evitar a precipitação destes compostos é um desafio importante afirma Colpaert (2008).

Nas operações de extração, produção e refino do petróleo, os problemas e os prejuízos ocasionados pela corrosão são enormes. A corrosão está ligada tanto à composição do petróleo, como às condições ambientais: meio marítimo, H_2S úmido, gás naftênico, etc. Os tratamentos superficiais encontrados na indústria vão desde modificações das superfícies de componentes até à deposição de materiais mais nobres que aumentam a resistência do equipamento ao meio agressivo. No que se refere às modificações de superfície essas técnicas perpetram o uso de plasmas, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alteração estrutural e/ou composicional da superfície, ou ainda para a deposição de filmes. Yazıcı et al (2018) e Habibolahzadeh e Haftlang (2018), Upadhy e Tien (1989) asseguram que os materiais os quais são modificados superficialmente têm aplicações numa variedade de campos, incluindo dispositivos opto-eletrônicos, isolantes térmicos,

revestimentos ou deposições tribológicas e revestimentos decorativos. Neste trabalho utilizou-se o processo de implantação iônica, que consiste de um pequeno fluxo iônico com alta energia. Alves Jr. (2010) assevera que no passado o uso desta técnica teve pouca aceitação no mercado industrial pelo custo elevado e dificuldades técnicas do equipamento. Basicamente, as dificuldades consistiam em aberturas de arcos elétricos e superaquecimento de partes das peças durante o tratamento. Com a vinda da eletrônica de potência e da microeletrônica esses problemas foram praticamente solucionados. Hoje os equipamentos de nitretação iônica são construídos com sistemas de aquecimento auxiliar e fonte de tensão pulsante controlados por microcomputadores. Através das fontes de tensão pulsante, pode-se variar a temperatura do processo somente com alteração do intervalo entre pulsos, mantendo constantes os demais parâmetros, como: tensão e pressão.

Devido ao grande risco de falhas catastróficas causadas pelo hidrogênio, a escolha adequada do material para trabalhar em ambientes hidrogenados deve ser muito cuidadosa, no sentido de se conhecer o seu comportamento mecânico-metalúrgico nestes ambientes ricos em hidrogênio. Visto que, dependendo do material, o hidrogênio transforma fase, assim como causa a fragilização na forma de um intenso trincamento superficial. Uma vez que, análises microestruturais mostram que: segundo Gavriljuk et al (2015), Yang et al (2018) e Carter e Cornish (2001) o hidrogênio induz transformações de fase, isto é, a austenita se instabiliza dando origem a duas fases martensíticas, uma denominada de fase ε , e outra denominada de fase α' . E o hidrogênio induz o aparecimento da fratura retardada, como consequência do surgimento de numerosas trincas superficiais, que ocorrem durante a desgaseificação à temperatura ambiente. De acordo com Matsuoka, Yamabe e Matsunaga (2017), Rao et al (2016) e Hardie, Charles e Lopez (2006), os ensaios mecânicos revelam que: o hidrogênio reduz drasticamente a ductilidade de um material fazendo com que o mesmo se rompa com uma característica frágil, quando submetido a ensaios de tração e igualmente reduz a vida em fadiga do material.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 nitretados e não nitretados, quando expostos a meios ricos em hidrogênio.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Cortar e polir amostras dos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205.
- Nitretar por implantação iônica (PI3) as amostras polidas.
- Analisar as amostras dos aços SAF2101 e SAF2205, sem nitretação, por difração de raios-X para conferir as fases presentes.
- Hidrogenar os aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205, não nitretados, através de hidrogenação catódica por 4 horas.
- Desgaseificar por uma semana ou 168 horas as amostras hidrogenadas.
- Verificar após hidrogenação e desgaseificação, se há fragilização por hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 através de microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).
- Avaliar as amostras dos aços SAF2101 e SAF2205, nitretados por PI3, por difração de raios-X para conferir as fases presentes.
- Averiguar, após hidrogenação e desgaseificação, amostras nitretadas de aço SAF2101 e SAF2205 quanto a fragilização por hidrogênio por MO, MEV e AFM.

1.3 JUSTIFICATIVA

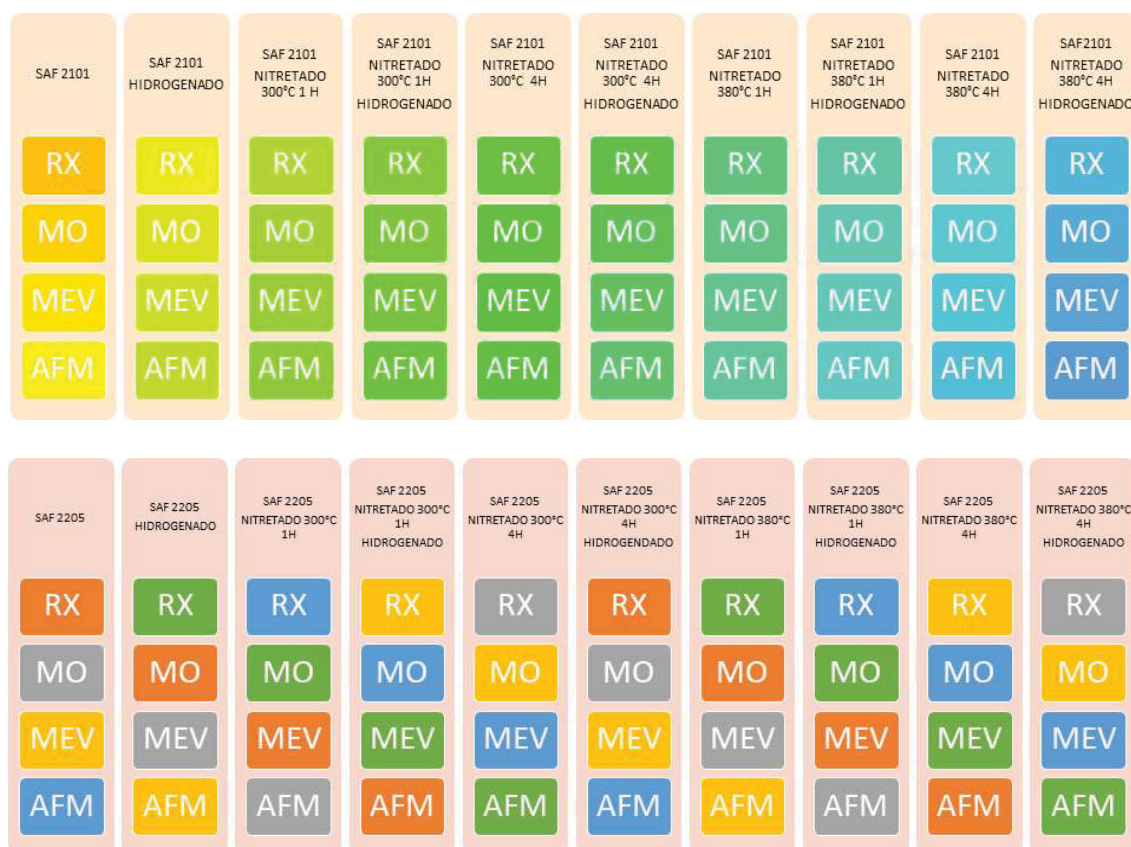
Os problemas e danos gerados pela corrosão e fragilização por hidrogênio nas operações de extração, produção e refino de petróleo são admiráveis. Segundo Mei e Guimarães (2010), Verma et al (2016) e Manova e Mändl (2017)

aços mais baratos são amplamente estudados para a substituição de aços mais caros. Desse modo, as modificações das superfícies visam aumentar a resistência desses aços ao ambiente agressivo e consequentemente diminuir os prejuízos no setor petroquímico como afirmam Yazici et al (2018) e Habibolahzadeh e Haftlang (2018).

De acordo com Gavriljuk et al (2015) e Yang et al (2018) a austenita se instabiliza originando duas fases martensíticas e essa transformação de fase é induzida pelo hidrogênio. Assim, o hidrogênio também causa um intenso trincamento superficial, denominado de fragilização. Como asseguram Matsuoka, Yamabe e Matsunaga (2017) e Rao et al (2016) essas trincas superficiais coalescem desenvolvendo fraturas retardadas.

Portanto, o intuito desse trabalho é prolongar a vida em serviço de aços mais baratos tratados superficialmente, quando expostos em meios ricos em hidrogênio.

Para atingir os objetivos as atividades exercidas são apresentadas nos fluxogramas a seguir:



Este trabalho de pesquisa será apresentado da seguinte forma:

Será feita uma breve revisão da literatura dos aços inoxidáveis, fragilização por hidrogênio, nitretação e corrosão localizada.

A seguir a metodologia utilizada para preparação, análise e caracterização das amostras.

Na sequência os resultados obtidos e discutidos.

Depois as considerações finais e conclusões do trabalho.

Após as sugestões para trabalho futuros.

Por fim as referências bibliográficas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo descreve a classificação dos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex. Serão citados alguns aspectos relacionados à composição química e à microestrutura que afetam as propriedades mecânicas destes aços. Posteriormente serão citadas as variáveis que afetam a resistência à corrosão destes aços, assim como mecanismos de proteção à corrosão. Motivo principal deste estudo.

2.1 TIPOS E CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm cromo, comumente, níquel, e em vários casos, outros elementos de liga. Geralmente uma película protetora é criada na superfície do metal, esta separa o metal-base do meio corrosivo. Esta película pode ser artificial, ou seja, um depósito pode ser criado propositalmente de uma substância metálica ou orgânica para proteger o metal. Ou natural, como nos aços inoxidáveis, isto é, uma película superficial surge espontaneamente através da formação de um composto químico protetivo, como se observa na figura 2.1. Composto esse que resulta da reação de certos elementos de liga com o meio que o circunda, conforme Smola et al (2019) e Chiaverini (2008). Esta propriedade típica dos aços inoxidáveis e de certas ligas metálicas de permanecerem inalterados no meio que os circundam é denominada “passividade”. Ou seja, o cromo presente nos aços inoxidáveis reage com muita facilidade com o meio ambiente e forma um filme fino e aderente que protege o material de subseqüentes ataques corrosivos de acordo com Zhang et al (2019), Srinivasan e Kumaran (2019), Loto (2019) e Brooks e Thompson (1991).

Figura 2.1: Esquema de formação da camada passiva



FONTE: Anselmo (2006).

Segundo o ASM Handbook, apesar de aços com apenas 5% de cromo serem mais resistentes à corrosão do que os aços comuns, convencionalmente, a definição de “aços inoxidáveis” é reservada para ligas Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni contendo pelo menos 10 a 12% de Cr. Esta concentração corresponde ao mínimo que é geralmente considerado como necessário para garantir uma superfície passivada (óxido de cromo) e resistente à corrosão atmosférica razoável.

2.1.1 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

De acordo com Anselmo (2006), Borsato (2001) e Bonnel, Pease e Atamert (1999) são ligas principalmente de Fe-Cr-Ni, que apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC - austenítica - γ), não são endurecíveis por tratamento térmico. São entre os aços inoxidáveis, os melhores em soldabilidade e resistência à corrosão. À temperatura ambiente apresentam um baixo limite de escoamento, alto limite de resistência e alta ductilidade. Contêm altos teores de estabilizadores da fase austenítica, como: níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio. Sua composição de Cromo e Níquel varia entre 16 a 26% e 6 a 22%, respectivamente. A adição de níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço e a resistência à oxidação a alta temperatura, visto que, na maioria dos reagentes, o níquel é mais nobre que o ferro, conforme Paredes et

al (2005) e Manova e Mändl (2017). As características mais importantes dos aços inoxidáveis austeníticos, são:

- ❖ Não magnéticos;
- ❖ Elevada capacidade de endurecimento por deformação plástica;
- ❖ Quando encruados, apresentam um fenômeno interessante, o aumento de dureza que se verifica é bem superior ao que se encontraria mediante a mesma deformação em outros aços. Esse aumento além do normal da dureza pode ser atribuído à instabilidade da austenita que, sob efeito das tensões de encruamento, transforma-se parcialmente e paulatinamente em ferrita. Esta ferrita, supersaturada de carbono, nas mesmas condições que uma martensita, contribui para o endurecimento excepcional do aço conforme Chiaverini (2008).
- ❖ Tenacidade e ductilidade superiores a da maioria dos outros aços. Estas propriedades são mantidas até temperaturas muito baixas. Assim, estes aços são considerados para estruturas soldadas a serem utilizadas na temperatura de fusão do hélio (4K), como por exemplo, a estrutura de magnetos em reatores experimentais de fusão nuclear;
- ❖ Boa resistência mecânica e à corrosão em temperaturas elevadas, o que permite a sua utilização em temperaturas consideravelmente superiores à temperatura máxima de serviço de aços de baixa liga ou de aços inoxidáveis martensíticos e ferríticos. Estas características são conseguidas principalmente em aços ligados com Mo e/ou Si;

Os aços inoxidáveis austeníticos e superausteníticos possuem uma grande variedade de aplicações que envolvem a presença de hidrogênio, na forma gasosa a alta pressão ou em ambiente líquidos.

2.1.2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Segundo Mei (2010) são ligas de Fe-Cr que não endurecem por tratamento térmico de têmpera. Diferentemente dos austeníticos, estes aços são magnéticos e de baixo custo, devido à inexistência de níquel em sua composição. São compostos basicamente pela estrutura cúbica de corpo centrado (CCC - ferrítica - α), o que traz inúmeras complicações em sua natureza

metalúrgica e, influencia no comportamento corrosivo. Entre estes problemas metalúrgicos estão a fragilização a 475°C, as precipitações de fases intermetálicas, as altas temperaturas de transição dúctil-frágil, a baixa ductilidade em condições de solda e sensitização. Além disso, são de difícil soldabilidade pela influência do crescimento de grão na ZTA (zona termicamente afetada) como declara Sundaresan (2013) e Bonnel, Pease e Atamert (1999).

O tipo 430 é o mais usado, devido sua grande resistência à ação de ácidos, sobretudo o ácido nítrico e os ácidos orgânicos e à ação da água do mar. É o único tipo do grupo ferrítico que não é inteiramente ferrítico, podendo assim, por resfriamento rápido sofrer um ligeiro endurecimento. Porém, nesse aço como nos outros tipos do mesmo grupo é usual o tratamento térmico de recozimento para alívio de tensões e em consequência a máxima ductilidade. É facilmente conformado a frio e apresenta um encruamento inferior ao dos aços austeníticos. Possui boas propriedades de resistência à corrosão tanto à temperatura ambiente como a temperaturas elevadas. Resiste à ação de gases sulfurosos secos e quentes. Seus usos abrangem um campo muito grande, tais como: indústria automobilística, de aparelhos eletrodomésticos e indústria química, assim como, arquitetura, equipamentos para restaurantes e cozinhas, peças para fornos, etc., conforme Chiaverini (2008).

2.1.3 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os aços inoxidáveis duplex foram desenvolvidos para atender às necessidades da indústria química e petroquímica, que necessitam de materiais mais resistentes que os aços inoxidáveis comuns, tanto aos meios corrosivos, quanto às altas temperaturas e pressões. O primeiro aço inoxidável duplex foi desenvolvido em 1927 e, a partir de então, experimentaram um rápido crescimento em termos de produção e desenvolvimento de novas ligas para aplicação específica afirma Kotecki (2013).

São ligas que contém 18% a 30% de Cr, 1.5% a 4.5% de Mo e adições de elementos formadores e estabilizadores da austenita. Principalmente o níquel e o nitrogênio, de maneira a formar uma microestrutura, à temperatura ambiente, formada de partes iguais de ferrita e austenita. Segundo Mei (2010) estes aços

possuem uma elevada resistência mecânica, boa tenacidade, boa resistência à corrosão em diversos meios e excelente resistência à corrosão sob tensão e à fadiga.

Deve-se tomar alguns cuidados para prevenir a precipitação de carbonetos após a solubilização e, além disso, os aços duplex requerem cuidado com o potencial de precipitação de fases intermetálicas como: a fase sigma (σ) e a fase chi (χ), pois estas fases comprometem a sua resistência à corrosão e ainda fragilizam o material. Evitar a precipitação desses compostos é um desafio importante, como afirma Mei (2010).

2.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio tem habilidade única de penetrar vários metais sólidos diretamente, devido a seu “ordinário” estado gasoso, quando este metal se encontra num estado susceptível. A habilidade de penetração do hidrogênio é aprimorada por ionização ou pela dissociação de átomos, dessa maneira o hidrogênio consegue penetrar em materiais que antes eram impenetráveis.

2.2.1 ASPECTOS FUNDAMENTAIS

Atualmente, a extração e o processamento de hidrogênio e materiais que contém este elemento são de grande importância para a economia mundial e tem representado um desafio para os engenheiros de materiais. O hidrogênio é um gás inodoro e incolor com alto valor calorífico, disponível em grandes quantidades pela eletrólise da água. Sendo, o elemento mais abundante do universo, não poluente, produzido essencialmente da água, produto de combustão e, portanto reutilizável.

Este elemento é leve, com uma estrutura atômica constituída de um próton apenas e um elétron em sua camada eletrônica, o H apresenta a possibilidade de ser ionizado (H^+) como também a de aceitar mais um elétron em sua última camada, tornando-a completa e estável, formando uma molécula de gás H_2 . Se o material for fundido, o hidrogênio molecular pode facilmente se

dissolver, mas uma vez dissociado ele será retido como um soluto monoatômico após a solidificação.

O hidrogênio presente nos aços pode provocar diversos fenômenos de fragilização de acordo com Zhou, Mousseau e Song (2019). Dissolvido intersticialmente como átomo de hidrogênio, precipitado na forma de H_2 ou precipitado como diferentes compostos tais como: CH_4 , H_2O , TiH_2 .

Devido ao seu tamanho a molécula H_2 é incapaz de difundir-se intersticialmente na maioria dos metais e também é incapaz de atravessar do gás para o metal. Para penetrar na superfície do material a molécula deve ser separada em dois átomos de H, já os compostos com hidrogênio encontram-se precipitados e, portanto, não difundem no reticulado.

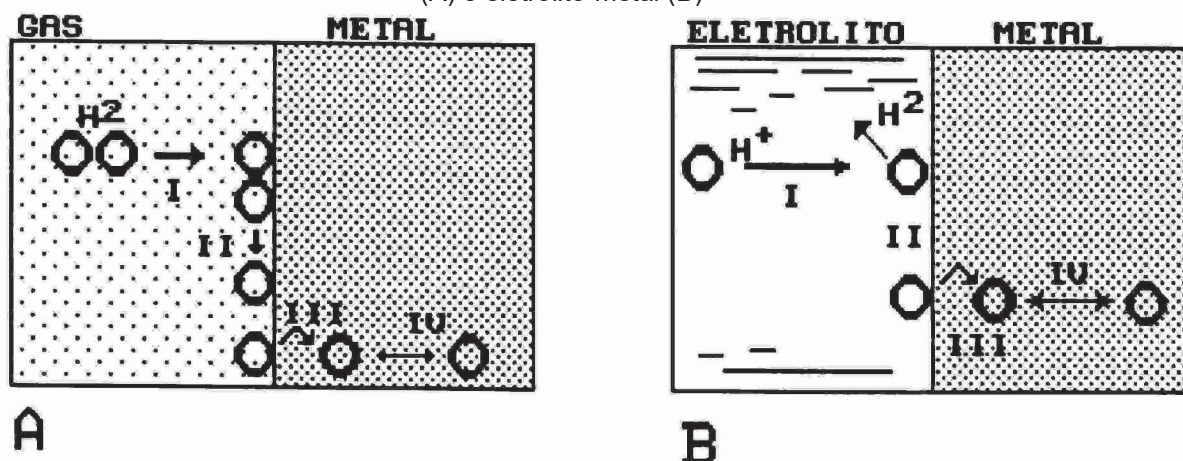
Segundo Gavriljuk, Tarasenko e Tereshchenko (1997) o hidrogênio pode ser introduzido no aço através de carregamento catódico, via banho eletrolítico ou através de atmosferas gasosas a alta pressão. A evolução eletroquímica do hidrogênio atômico é parte de uma reação catódica em um processo de deposição ou uma célula de corrosão. A reação pode ser vista na expressão 1:



A maioria dos átomos de hidrogênio rapidamente se recombina para formar o gás diatômico H_2 , mas a porção que penetra na superfície do material permanece como átomos individuais.

Gavriljuk e seus colaboradores afirmam que a entrada do hidrogênio no material envolve as seguintes etapas: partindo do estado gasoso, o H_2 molecular deve ser dissociado em H protônico ou atômico, em seguida, deve ser absorvido na superfície do material e, finalmente, ser absorvido pelo material. A figura 2.2 mostra uma representação esquemática do processo de entrada de H no material.

Figura 2.2: Representação esquemática da captação de H através de uma reação gás-metal (A) e eletrólito-metal (B)



FONTE: Gavriljuk, Tarasenko e Tereshchenko (1997).

Etapas:

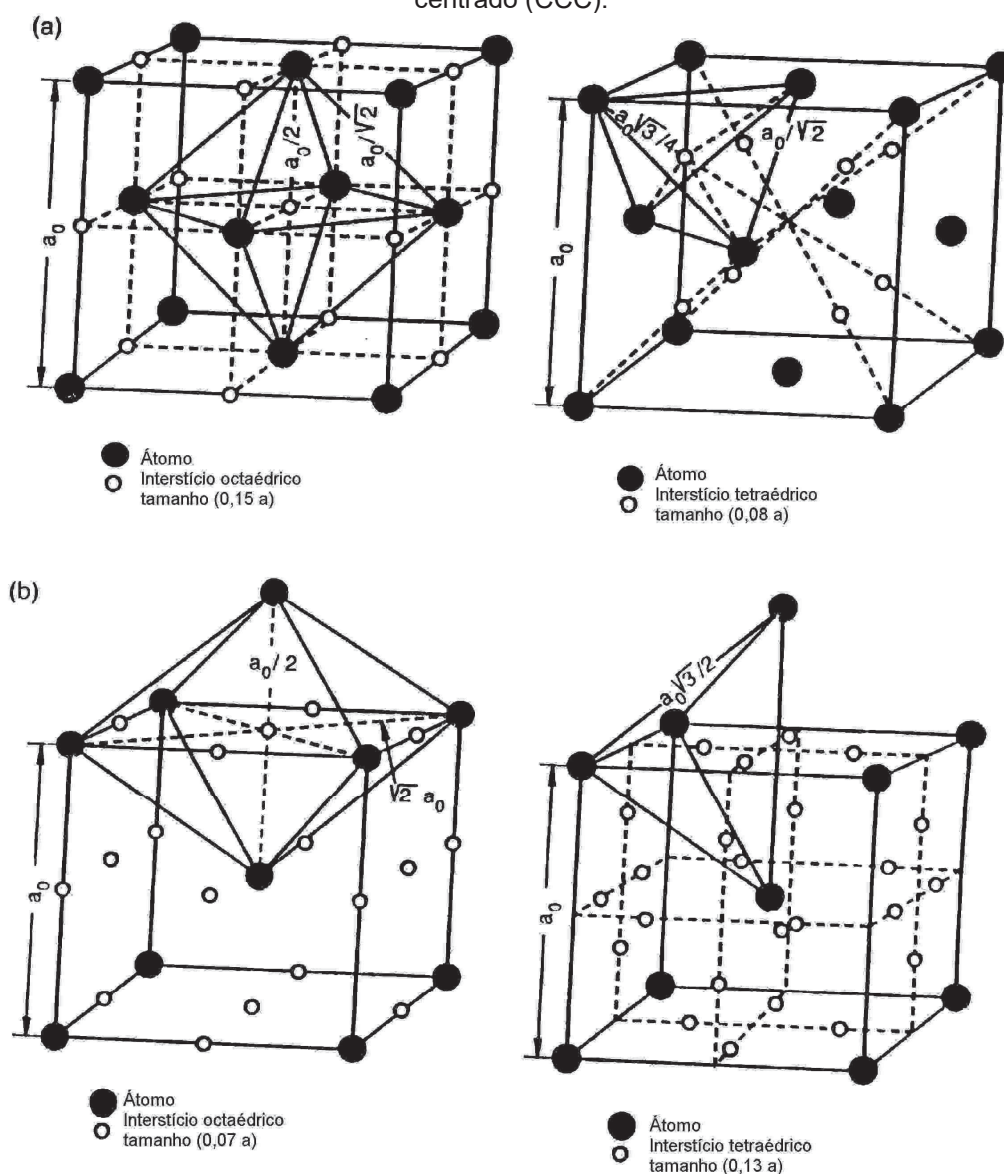
AI- transporte no gás e adsorção física; AII- adsorção química com dissociação; AIII- vencimento da barreira de potencial de superfície; AIV- difusão.

BI- transporte no eletrólito com neutralização na superfície; BII- possível formação de moléculas, sendo competitivo com a etapa III; BIII- salto da barreira de superfície; BIV- difusão.

Shin e Byrne (1990) afirmam que o hidrogênio pode ser encontrado basicamente sob três formas distintas na estrutura do aço tais como: um próton (H^+), um átomo neutro (H^0) ou uma molécula gasosa (H_2 ou CH_4), neste caso desconsiderando a formação de hidretos. Devido ao tamanho do hidrogênio ser muito menor que os átomos metálicos; segundo Shin o átomo tem raio 0,25-054 Å, o raio protônico (H^+) é de 10^{-4} Å e o raio iônico (H^-) é 1,26-1,36 Å; tanto como átomo ou como íon o hidrogênio tem mobilidade significativa no aço.

Em geral, segundo o ASM Handbook, o hidrogênio localiza-se preferencialmente nos sítios octaédricos da austenita e tetraédricos da ferrita como na figura 2.3 que mostra uma representação esquemática do reticulado octaédrico e tetraédrico nas estruturas cúbicas de face centrada (CFC) e de corpo centrado (CCC).

Figura 2.3: Representação esquemática do reticulado octaédrico e tetraédrico em diferentes estruturas cristalinas: a) Cúbica de face centrada (CFC), b) Cúbica de corpo centrado (CCC).



FONTE: Rozenak (2005).

Segundo Yoshioka, Yokoyama e Sakai (2015) e Miranda (1987), acredita-se que o hidrogênio fique dissolvido principalmente nas posições tetraédricas no reticulado CFC e octaédricas no CCC, na forma protônica. O coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita é muitas ordens de magnitude menor do que o valor correspondente de difusão na ferrita em uma dada temperatura.

Samin et al (2019) e Tyson (1977) afirmam que como a rede CFC possui o interstício maior do que a rede CCC, a austenita (fase CFC) pode dissolver facilmente mais hidrogênio do que a ferrita (fase CCC). Assim, o coeficiente de

solubilidade do hidrogênio na austenita é maior do que na ferrita, enquanto o coeficiente de difusão do hidrogênio é maior na ferrita do que na austenita. Este é um dos motivos pelo qual os aços inoxidáveis austeníticos são mais estáveis quanto à presença de hidrogênio do que aços ferríticos.

Tabela 1: Coeficientes de difusão do hidrogênio.

Coef. de difusão de H na ferrita:	Coef. de difusão de H na austenita:
$D = 1,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$	$D = 1,05 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$

Fonte: Tyson (1977).

2.2.2 FONTES DE HIDROGÊNIO

Pressouyre (1980) declara que o mecanismo de migração do hidrogênio nos aços é executado da seguinte forma:

- a) Difusão do hidrogênio através dos interstícios da rede cristalina ou difusão intersticial, em geral, seguindo as leis de Arrhenius e de Fick.
- b) Quando ocorre deformação plástica e o hidrogênio é arrastado pela linha da discordância em atmosferas de Cottrell.
- c) Quando a difusão é nos contornos de grãos e ao longo dos núcleos de discordâncias, também chamado de curto-circuito de difusão, pois a difusão é mais rápida.

Como o hidrogênio pode estar presente tanto externamente (em contato com a superfície externa) ou internamente (no volume interno na estrutura da liga). Existem três fontes básicas de hidrogênio segundo Silva (1999):

- a) Hidrogênio dissolvido no metal líquido. Pode ocorrer durante a elaboração do aço na aciaria, em consequência de carga úmida, particularmente de cal, ou por dissociação de vapor d'água no arco elétrico. Nas operações de soldagem também pode ocorrer dissolução de hidrogênio na poça fundida, em consequência da presença de umidade no revestimento de eletrodos mal secados, no gás protetor, na escória protetora ou devido à presença de impurezas, particularmente óxidos hidratados ou óleos e graxas, na própria superfície a ser soldada.

b) Hidrogênio resultante da redução de H^+ no catodo de reações eletrolíticas, em meios aquosos ou ácidos, que penetra e difunde no aço, que funciona como catodo. Nesse caso se incluem os fenômenos de corrosão, particularmente na presença de H_2S , processos de decapagem feitos sem a utilização adequada de inibidores e todos os processos de deposição eletrolítica de proteção superficial como zincagem, cadmiação, etc. A superfície metálica fica em contato com hidrogênio nascente, H , e a quantidade que pode penetrar no aço é apreciável, podendo atingir valores em torno de 10 ppm. Isto é particularmente grave na presença de enxofre (S) que funciona como um “veneno”, retardando a reação mostrada na expressão 2:



c) Contato do aço de tubulações ou reatores, com gás H_2 , que se dissocia na superfície e penetra no metal na forma de H . Neste caso estão incluídos os equipamentos de hidrogenação, hidrodessulfuração e processos semelhantes, de indústrias químicas, petroquímicas, de celulose e papel, de fertilizantes, etc.

2.2.3 EFEITOS INDUZIDOS PELO HIDROGÊNIO

Kuromoto (1991) depõe que os efeitos deletérios do hidrogênio nos materiais metálicos têm sido avaliados sob dois aspectos:

- As mudanças no comportamento mecânico de materiais em períodos curtos de hidrogenação, desta forma os ensaios são realizados em atmosferas contendo hidrogênio a alta pressão até a fratura do material;
- O seu comportamento quando o hidrogênio é introduzido na rede cristalina, simulando situações em que o material em serviço está exposto ao hidrogênio por tempo prolongado;

Estes testes são feitos em laboratório, através de carregamento gasoso ou eletrolítico. O carregamento eletrolítico pode ser realizado com a utilização de soluções ácidas ou através de sais fundidos

Silva (1999) expõe que os processos de fragilização por hidrogênio em que o trincamento é provocado por tensões geradas pelo próprio hidrogênio pode ser distinguido daqueles que necessitam da ação de tensões tratativas externas ou residuais.

A Tabela 2 mostra um esquema de organização dos diferentes fenômenos de fragilização provocados pelo hidrogênio nos metais (Silva-1999).

Tabela 2. Fenômenos de fragilização por hidrogênio.

Condições de carregamento	Condições de manifestação	Fenômenos	Observações
Alta temperatura	Alta temperatura	Ataque por H	Aceleram inclusões
		“Blistering”	
Alta temperatura	Temperatura Ambiente	Poros	
		Falhas	
		HIC	
		Trincas a frio	
Temperatura Ambiente	Temperatura Ambiente	Fraturas retardadas	Conc. de tensões
		“Sulfide Stress Cracking”	Inclusões
		Fragilização por H	Hidrogênio em solução

Fonte: Silva (1999).

2.2.4 FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Segundo Samin et al (2019) e Howard (1983) o termo fragilização por hidrogênio não descreve um único processo de degradação ou uma mudança específica no comportamento de uma liga. É mais genérico e descreve um grupo de fenômenos relacionados, todos envolvendo hidrogênio e resultantes de

algumas mudanças no comportamento da liga. O resultado de um processo de fragilização por hidrogênio está na forma de uma degradação ou redução significativa em suas propriedades.

Zheng et al (2018) e Miranda (1987) afirmam que o carregamento catódico nas amostras promove a penetração do átomo de hidrogênio no reticulado. O que conduz a uma deformação e dilatação em regiões localizadas na rede, em consequência de diversos fatores como a alta fugacidade de hidrogênio e os coeficientes de difusividade e solubilidade no material.

Carter (2001) alega que a fragilização por hidrogênio ocorre quando um hidrogênio dissociado (H^+) se acumula em defeitos na rede, geralmente discordâncias ou interfaces entre o metal e uma segunda fase ou contornos de grãos, promovendo comportamento frágil. Podem ocorrer, também, transformações de fases martensíticas, dependendo da estabilidade do aço.

De acordo com Luo, Huang e Gao (2019), os diversos fenômenos de fragilização se manifestam através de uma redução da ductilidade ou tenacidade do aço, redução da resistência à fluência e trincas superficiais que ocorrem à temperatura ambiente ou na própria temperatura em que o hidrogênio é introduzido.

Segundo Louthan e Derrick (1976), dentro do volume da liga, o transporte do hidrogênio é um processo relativamente simples, normalmente controlado pela difusão no reticulado sob a influência de um gradiente de tensão. Embora aços austeníticos sejam amplamente pesquisados e utilizados, há grandes diferenças nos resultados sobre o transporte de hidrogênio em diferentes aços austeníticos. Alguns autores como Perns e Altstetter (1990), entretanto, afirmam que a difusão e a permeação nestas ligas não depende da composição.

Quando o hidrogênio é carregado dentro do aço, à temperatura ambiente, usando meios eletrolíticos, o modo de fratura frágil é geralmente restrito às regiões muito próximas à superfície externa, catodicamente carregada. A profundidade da região trincada depende da severidade e tempo de carregamento e num ensaio de tração, depende da tensão aplicada como afirmam Louthan e Derrick (1976).

2.2.5 TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Existem três mecanismos propostos de fragilização dos aços inoxidáveis austeníticos segundo Morrissey, Handrigan e Nakhla (2019) e Ye et al (2013):

- O hidrogênio causa decoesão;
- O hidrogênio está relacionado com transformações de fases;
- O hidrogênio aumenta a deformação plástica em regiões localizadas.

Wang, Wu e Wu (2018), Carter e Cornish (2001), Yang et al (2018), e Bugaev et al (1997) alertam que o segundo mecanismo, isto é, a transformação parcial de austenita em fases martensíticas, é geralmente considerado como a razão da fratura frágil de aços inoxidáveis austeníticos em ambientes contendo hidrogênio. Este fenômeno ocorre, pois a penetração de H na austenita introduz na rede uma série de tensões compressivas e na presença de tais tensões, a austenita se transforma, na tentativa de aliviá-las segundo Silva et al (1984).

Segundo Movchan, Shanina e Gavriljuk (2013), esta transformação de fase é realizada no seguinte sentido: a austenita se transforma parcialmente em duas fases martensíticas, uma com a estrutura hexagonal compacta nucleada durante a hidrogenação, denominada martensita ϵ e outra com a estrutura cúbica de corpo centrado, denominada martensita α' , nucleada durante o processo de degaseificação.

São considerados aços estáveis por Han et al (1998), aqueles que não sofrem transformações de fases e não revelam nenhum grau de deformação nas composições das fases quando hidrogenados. Os aços inoxidáveis austeníticos 304 e 316 são considerados metaestáveis quanto à fragilização por hidrogênio e transformações de fases martensíticas, Li et al (2018) e Gavriljuk et al (2015). O carregamento catódico de hidrogênio causa a instabilidade da austenita em alguns aços, o que resulta nas transformações representadas na expressão 3 escrita por Bugaev et al (1997) e Movchan, Shanina e Gavriljuk (2013):

$$\gamma \rightarrow \alpha' \text{ (CFC} \rightarrow \text{CCC)} \text{ e } \gamma \rightarrow \epsilon \text{ (CFC} \rightarrow \text{HCP)} \quad (2.3)$$

Onde α' e ε são fases martensíticas resultantes da diminuição da energia de falha de empilhamento de acordo com Movchan, Shanina e Gavriljuk (2013) e Gavriljuk et al (2015) e Gavriljuk, Tarasenko e Tereshchenko (1997). Samin et al (2019) e Ferreira, Robertson e Birnbaum (1995) declaram que o hidrogênio diminui a energia de falha de empilhamento, desta forma induzindo a formação da martensita ε após o carregamento catódico. Esta diminuição da energia pode ser explicada pela formação de pares H-H nesta falha da rede. A elevada tendência dos átomos de hidrogênio se ligarem encontra uma situação favorável nos interstícios octaédricos da fase HCP (martensita ε) conforme Hermida e Roviglione (1998).

Alguns autores como Bugaev et al (1997), Gavriljuk et al (1997) e Pan et al (2002) estabeleceram a ordem destas transformações como sendo a escrita na expressão 4.

$$\gamma \rightarrow Y + \varepsilon \rightarrow \varepsilon + \alpha' \rightarrow \alpha' \quad (2.4)$$

Onde Y representa a fase CFC rica em hidrogênio.

Isto se deve ao fato de não existir referência na literatura da presença da martensita α' logo após a hidrogenação. Estas transformações martensíticas, geralmente em contornos de grãos segundo os autores Ye et al (2013) e Briant (1979) também são responsáveis pelo trincamento superficial. Desta forma, as fases martensíticas induzidas por hidrogênio desempenham um papel muito importante nos processos de trincamento por corrosão. As fases induzidas na austenita pelo hidrogênio são cristalograficamente idênticas àquelas produzidas por deformação a frio de acordo com Movchan, Shanina e Gavriljuk (2013). Os resultados obtidos por Pan et al (2002) indicam que a quantidade total de fases martensíticas induzidas no material depende da concentração de hidrogênio difundido no aço e a deformação plástica aumenta linearmente com a quantidade de fases martensíticas.

A deformação induzida pela presença da martensita foi observada por Han et al (1998) e Zheng et al (2018) próxima a carbonetos ao longo de contornos de grãos em juntas soldadas de materiais sensibilizados. Segundo Huang e Altstetter (1991) a alta velocidade de propagação das trincas foi

atribuída ao transporte de hidrogênio em fases martensíticas na ponta da trinca e a fase α' foi observada próxima às trincas. Macadre, Tsuchiyama e Takaki (2017), Haninen e Hakkarainen (1980) e Delafosse e Magnin (2001) acreditam que a presença da martensita aumenta a susceptibilidade de trincamento causado pelo hidrogênio, mas a fragilização pode ocorrer mesmo sem a existência desta fase. Pois o comportamento de aços mais estáveis indica que os produtos das transformações podem não ser os únicos responsáveis pela fragilização observada, afirmam Huang e Altstetter (1991) e Berthier, Kuromoto e Paredes (2002). As fases martensíticas e ferríticas são mais susceptíveis a fragilização por hidrogênio. Desta forma, Li et al (2018), Ye et al (2013) e Holzworth (1969) declaram que a diminuição das propriedades mecânicas para os aços inoxidáveis parcialmente transformados foi atribuída à fragilização por hidrogênio destas fases martensíticas e não a existência das fases simplesmente.

Holzworth (1969) afirma que uma contribuição adicional da martensita pode ser o aumento do transporte de hidrogênio no aço. Uma fase martensítica contínua na austenita atuaria como um “transporte por um caminho curto” para o hidrogênio, e o transporte de hidrogênio é muito importante no processo de fragilização.

2.2.6 BANDAS DE DESLIZAMENTO

Bandas de deslizamento ocorrem quando as discordâncias se empilham nos contornos dos grãos e originam uma forte concentração de tensões nas regiões vizinhas dos grãos adjacentes. Este efeito é semelhante ao da concentração de tensões produzida por uma fissura.

O hidrogênio dissolvido intersticialmente na rede inicia a criação e a abertura de trincas devida, entre outras coisas, à diminuição das ligações atômicas. Desta forma, o hidrogênio promove um aumento na concentração de elétrons livres no material, isto é, contribui no caráter metálico das ligações interatômicas. Devido à distribuição não homogênea de hidrogênio no reticulado, o aumento das ligações metálicas favorece a localização das deformações

plásticas em áreas com grandes quantidades de hidrogênio de acordo com Shivanyuk et al (2001) e Shivanyuk, Gavriljuk e Foct (2003).

Segundo Delafosse e Magnin (2001), estas deformações plásticas acontecem devido que a partir da ponta da trinca, ocorrem interações entre as discordâncias e obstáculos vizinhos formados anteriormente. Isto induz a formação de bandas de deslizamento onde a tensão local aumenta. A formação de tais bandas é baseada na existência de obstáculos micro-estruturais produzidos por deformação e na difusão de hidrogênio que ultrapassa estes obstáculos. Discordância e hidrogênio podem então, se deslocar até uma configuração nova que alcança uma nova posição de equilíbrio declara Katz, Tymiak e Gerberich (2001). Desta maneira, o hidrogênio reduz as interações elásticas entre as discordâncias e os seus centros elásticos os quais atuam como barreiras, tais como discordâncias vizinhas afirma Ferreira, Robertson e Birnbaum (1998).

2.2.7 TRINCAS SUPERFICIAIS

O hidrogênio induz o surgimento de fraturas retardadas como consequência do aparecimento de numerosas trincas superficiais, que são nucleadas ao longo do processo de desgaseificação conforme declaram Perns e Altstetter (1990), ou seja, a saída do hidrogênio sob a forma gasosa do material.

De acordo com Bugaev et al (1997), Gavriljuk, Tarasenko e Tereshchenko (1997) e Yang et al (2018), com o carregamento catódico, surgem altas concentrações locais de hidrogênio e surgem trincas de aspecto de fratura frágil na superfície. O processo de trincamento por hidrogênio resulta de interações localizadas entre a corrosão (dissolução anódica e redução do hidrogênio) e a deformação plástica.

O hidrogênio possui grande efeito na formação de um defeito inicial crítico, particularmente em metais com estrutura CFC. Este defeito inicial favorece alterações entre as condições locais e promove interações entre o hidrogênio absorvido e a ponta de uma trinca explica Delafosse e Magnin (2001).

Segundo Miranda, Saavedra e Pascual (1986) uma vez carregado na amostra, o hidrogênio difunde para o interior da amostra, e produz tensões, levando o material até a fratura localizada, formando uma grande quantidade de trincas.

O hidrogênio carregado se concentra numa camada muito fina da amostra, induzindo nesta região severas tensões. As trincas superficiais que surgem, são nucleadas e progridem com o tempo logo após a hidrogenação. A cinética do surgimento destas trincas é muito sensível à microestrutura do material. Predeformações plásticas a frio e maiores tamanhos de grão cristalino tendem a retardar esta cinética, enquanto a existência de sensitização induz mais trincas intergranulares afirma Miranda (1984).

De acordo com Howard (1983), as trincas superficiais retardadas induzidas por hidrogênio são intergranulares e transgranulares. Nucleadas obedecendo às orientações cristalográficas dos grãos e aparecem em algumas regiões específicas, com elevado teor de hidrogênio local conforme alguns autores como Miranda, Saavedra e Pascual (1986) e Ferreira, Robertson e Birnbaum (1998). Dentro de um grão, as trincas obedecem a um arranjo aproximadamente paralelo, Silva, Pascual e Miranda (1984). A densidade de trincas depende fortemente do tempo de hidrogenação. Miranda (1984) afirma que o plano de deslizamento das trincas ainda é discutido.

Yang et al (2018) expõem que o hidrogênio também promove o surgimento de microporos através da nucleação de microtrincas e este possui sua estabilidade aumentada pela formação de uma pressão de hidrogênio e também da diminuição da energia superficial de um microporo. A fratura do material corresponde ao crescimento destes microporos e o seu coalescimento em regiões com descontinuidades, explicam Hermes, Olive e Puiggali (1999).

2.2.8 ALTERAÇÕES EM PROPRIEDADES MECÂNICAS

Dados existentes na literatura sobre testes mecânicos realizados em aços inoxidáveis austeníticos mostraram:

- Redução da ductilidade: A ductilidade diminui conforme o tempo de hidrogenação aumenta afirma Hardie e Butler (1990). Esta mudança é

fortemente influenciada pela espessura da amostra pois a hidrogenação é limitada a uma profundidade muito pequena declara Holzworth (1969).

- Segundo Tyson (1984) em materiais soldados, a perda de ductilidade é ainda mais significativa.
- A exposição à atmosferas contendo hidrogênio torna o modo de fratura para o tipo frágil como revela Tyson (1977).
- A introdução de hidrogênio no reticulado causa uma tensão compressiva que resulta em um aumento localizado no valor da dureza, enquanto o hidrogênio está no interior deste reticulado de acordo com Lost e Vogt (1997).
- A tensão de fratura não é obrigatoriamente dependente da concentração de hidrogênio como expressam Abraham e Altstetter (1995).
- Abraham e Altstetter (1995) ainda afirmam que a hidrogenação aumenta ambos o ponto e o fluxo de escoamento de aços inoxidáveis. Este aumento, entretanto é menor do que o efeito de endurecimento causado pelo carbono ou nitrogênio.
- O carregamento catódico de hidrogênio causa um aumento no módulo de Young no material conforme Usui e Asano (1996).

2.2.9 EFEITO DA FERRITA δ NA FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

A fase ferrítica possui um importante papel na fragilização por hidrogênio dos aços inoxidáveis. A interface entre a austenita e a ferrita atua como uma armadilha para o hidrogênio como explicam Luppo, Hazarabedian e Ovejero-Garcia (1999), e assim se torna um lugar preferencial de nucleação de trincas segundo Hardie e Butler (1990). Desta maneira a fragilização por hidrogênio aumenta com o conteúdo de ferrita presente na amostra.

A disposição da ferrita na microestrutura influencia a fragilização por hidrogênio: quando a ferrita é uma fase contínua, a fragilização é controlada pela difusão do hidrogênio nesta fase e o valor da energia de falha de empilhamento possui um papel secundário, mas quando a ferrita não é uma fase contínua, qualquer aumento na energia da falha de empilhamento aumenta a fragilização de acordo com Luppo, Hazarabedian e Ovejero-Garcia (1999).

2.2.10 TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO POR HIDROGÊNIO

Existe uma variedade de teorias apresentadas até o momento, para tentar explicar os mecanismos que fazem com que o hidrogênio fragilize o material. Porém deve-se ressaltar o fato de que estes mecanismos podem atuar conjuntamente, de maneira que cada um possui a sua influência no resultado final.

O efeito deletério do hidrogênio normalmente é uma combinação da ação do hidrogênio e da tensão de tração aplicada e pode se manifestar de várias maneiras, como trincas, bolhas, formação de hidretos e perda da ductilidade. As diversas teorias que explicam estes danos são:

- *Teoria de Fragilização Pela Formação de Hidretos:* É a degradação do grupo de metais Vb (Nióbio, Vanádio e Tântalo) e Zircônio, Titânio e Magnésio em ambientes com hidrogênio, pela formação de um hidreto metálico frágil na ponta de uma trinca. Quando a liga possui hidrogênio suficiente, ocorre a precipitação de um hidreto. Com a quebra deste hidreto, a trinca segue se propagando pela matriz mais dúctil ou continua se propagando entre os hidretos por fratura dúctil. A formação de hidretos é aumentada pela aplicação de tensão, e o campo de tensão à frente da ponta da trinca pode induzir a precipitação de hidretos adicionais e quebrá-los. Por isso, em algumas ligas, a propagação de trincas frágeis ocorre pela precipitação repetida de hidretos à frente da ponta da trinca, quebra destes hidretos e precipitação de novos hidretos até a fratura completa do material. Mas em termos gerais, estas não passam de fases intermediárias ou com elevado grau de metaestabilidade segundo Miranda (1987).

- *Teoria da Pressão:* Esta é a teoria mais antiga sobre os danos causados pelo hidrogênio, ou mais especificamente, fragilização pelo hidrogênio. A fragilização é atribuída à difusão atômica do hidrogênio dentro dos metais e a eventual acumulação em buracos ou outras superfícies internas da liga. Como a concentração de hidrogênio aumenta nestas descontinuidades microestruturais,

é criada uma pressão interna alta e favorece o crescimento de poros ou surgimento de trincas. Este modelo, embora aparentemente razoável com o de bolhas e apropriado com alguns aspectos do modelo de perda de ductilidade, não explica muitos dos fatores observados por classes de características tais como indução de trincas pelo hidrogênio. Entretanto, é um fenômeno bem conhecido que o carregamento de hidrogênio em aços, ou ligas de níquel em alta fugacidade, tanto em altas pressões de gás de hidrogênio ou sob carregamento eletroquímico extremo, podem criar uma densidade significativa de buracos e danos irreversíveis a liga, consistente com um modelo dependente da pressão.

Miranda (1987) propôs que a pressão causada pelo hidrogênio gasoso em uma cavidade pré-existente no interior do material, onde o gás se acumularia, assistiria a tensão aplicada, facilitando a iniciação e a propagação de uma trinca.

□ *Teoria da Adsorção ou da Energia Superficial:* A adsorção de hidrogênio na superfície livre criada adjacente a ponta da trinca, diminui a superfície de energia livre e desta forma a energia de fratura. A redução da energia de fratura aumentará a propagação de trincas em níveis de tensão abaixo das tipicamente encontradas para uma liga particular em um ambiente inicial. O hidrogênio existente em solução sólida no material seria fornecido à trinca por difusão, sendo atraído pelo concentrador de tensão na ponta da trinca. Isso também explicaria o caráter retardado da fratura e o fato de a trinca se propagar em etapas, ou descontinuamente, Miranda (1987).

□ *Teoria da Decoesão:* Esta teoria descreve o efeito do hidrogênio na força de coesão entre átomos da liga matriz. O hidrogênio adsorvido na superfície diminui a energia livre, o que resulta em uma redução da energia necessária para quebrar a energia de coesão através do plano cristalográfico e a fratura começa facilmente. Concentrações suficientemente altas de hidrogênio que se acumulam à frente da ponta de uma trinca são assumidas de forma a diminuir a força de coesão máxima entre os átomos do metal, tal que o local de tensão de tração máxima perpendicular ao plano da trinca se torna equivalente ou maior que a força coesiva do reticulado e então uma fratura ocorre. Nesta

teoria, o ente fragilizante passou a ser o átomo de hidrogênio e não mais o gás. Os elétrons dos átomos de hidrogênio cedidos aos átomos da rede passariam a ocupar a camada 3d incompleta do ferro. O aumento na concentração eletrônica nessas circunstâncias causaria um acréscimo nas forças de repulsão entre os átomos de ferro, tornando-os mais distantes uns dos outros. Isso teria como consequência uma diminuição nas forças interatômicas de coesão. Como o hidrogênio se agruparia preferencialmente na ponta de uma trinca, onde o efeito de entalhe concentraria mais tensão, o material teria sua resistência à fratura diminuída nesse local de acordo com Miranda (1987). O hidrogênio pode ser mais facilmente encontrado no material difundido sob a forma protônica. Assim, seria necessário verificar a possibilidade do próton se transformar em átomo para depois novamente ceder o seu elétron à camada 3d do ferro, atuando assim como ente fragilizante.

□ *Alterações nas Ligações entre átomos - Armadilhas para o hidrogênio:* A armadilha de hidrogênio pode ser considerada como a ligação dos átomos de hidrogênio a impurezas, defeitos estruturais ou constituintes microestruturais na liga. Estas ligações podem ser atribuídas a campos elétricos locais e campos de tensão, gradientes de temperaturas, gradientes de potencial químico ou armadilhas físicas.

□ *Teoria Sobre Interações Hidrogênio – Discordâncias:* Diversas teorias sugerem que o hidrogênio estaria principalmente concentrado próximo às discordância, formando atmosferas de Cottrell (porém não necessariamente endurecendo o material). Assim, o hidrogênio interage com a dilatação formada pelo campo de tensão em torno de uma discordância. Toda vez que discordâncias carregadas com hidrogênio se movessem durante o deslizamento plástico, elas descarregariam parte do hidrogênio em cavidades criadas pela deformação plástica. Esses átomos de hidrogênio ali acumulados se combinariam para formar hidrogênio gasoso, criando as tensões internas necessárias para provocar a fragilização. A impossibilidade de migração do hidrogênio junto com as discordâncias em temperaturas muito baixas ou com elevadas taxas de deformação explicaria a inexistência de fragilização nestas condições.

Miranda (1987) sugere que os efeitos deletérios do hidrogênio nas propriedades de tração dos metais são causados pela associação e movimentação do hidrogênio com as discordâncias. Segundo ele, as interações hidrogênio-discordâncias modificam os processos de deformação plástica através de estabilização de microtrincas, da alteração da taxa de encruamento e pelo endurecimento por solução sólida. Também foi previsto que o grau de fragilização causada por essas modificações depende das propriedades e estrutura de defeitos da liga não hydrogenada, isto, é, do valor da energia da falha de empilhamento e da morfologia do arranjo das discordâncias, assim como das variações induzidas pelo hidrogênio nos processos de deformação.

Segundo Ferreira, Robertson e Birnbaum (1998) a mobilidade das discordâncias é aumentada pelo hidrogênio, especialmente quando ele escapa de uma discordância para um sítio intersticial da rede na ausência de tensão aplicada, pois o hidrogênio reduz as interações entre obstáculos e discordâncias aumentando assim a mobilidade. O hidrogênio também aumenta a mobilidade das discordâncias porque o hidrogênio pode influenciar as forças coesivas no reticulado do metal, ocorrendo o endurecimento pela criação de centros de forças nas discordâncias e mudanças no caráter de deslizamento, confirma Howard (1983).

2.3 CORROSÃO POR PITES

A camada passivadora de óxido de cromo é responsável por conferir a resistência à corrosão aos aços inoxidáveis. Em geral, ela é aderente, contínua, não porosa, insolúvel e auto regeneradora em presença de oxigênio. A passividade desta camada existe sob certas condições ambientais e depende fortemente das características da liga. Se a passividade for quebrada em condições que não permitam a restauração do filme passivo, o aço inoxidável é corroído em taxas relativamente altas, de acordo com Schweitzer (1996). Com a seleção adequada, os aços inoxidáveis poderão suportar longos períodos em ambientes corrosivos, porém a seleção inadequada de uma liga os pode tornar susceptíveis a vários tipos de corrosão.

2.3.1 CORROSÃO NOS AÇOS

Os aços inoxidáveis, apesar de o nome sugerir, são susceptíveis a diversos tipos de ataques corrosivos e na correta seleção do seu uso deve-se considerar todas as possibilidades de ocorrência no meio onde o material for ser solicitado.

A corrosão uniforme dos aços inoxidáveis ocorre em meios capazes de romper a camada passivadora e impedir a sua regeneração. A corrosão galvânica, que ocorre quando dois metais dissimilares são postos em contato elétrico em meio corrosivo, pode ocorrer dos aços ao carbono quando em contato com aços inoxidáveis, ASM Handbook (2002).

Schweitzer (1996) garante que a corrosão localizada alveolar e puntiforme são formas de corrosão normalmente comuns nos aços inoxidáveis, especialmente a última que também é conhecida como corrosão por pites (proveniente do termo em inglês *pitting corrosion*). Esta forma de ataque corrosivo penetra na superfície do metal e se aprofunda, podendo resultar na perfuração do metal, sendo a perda de material muito pequena se comparada à massa da estrutura. A formação de pites está associada a descontinuidades no filme passivo, como imperfeições mecânicas (inclusões ou danos superficiais) ou agressões químicas localizadas. Os íons cloreto (Cl^-) são capazes de iniciar a corrosão por pites no aço inoxidável austenítico, embora possa vir associado com outras espécies químicas. A resistência à corrosão por pites é melhorada com a adição de Cr, Mo e N no aço.

Segundo o ASM Handbook (2002) a formação de pites também é influenciada pelo acabamento superficial do metal, pela presença de depósitos na superfície e pela temperatura do meio.

A corrosão por frestas ocorre baseada numa diferença de potencial entre a superfície livre e as regiões que se encontram em restrições geométricas, devido à diferença de concentração de espécies químicas entre as duas regiões. É também chamada diferencial, ASM Handbook (2002).

Na corrosão intergranular dos aços inoxidáveis a manifestação se dá através de um ataque preferencial nas regiões de contornos de grãos e ocorre na maioria das vezes devido ao fenômeno da sensibilização.

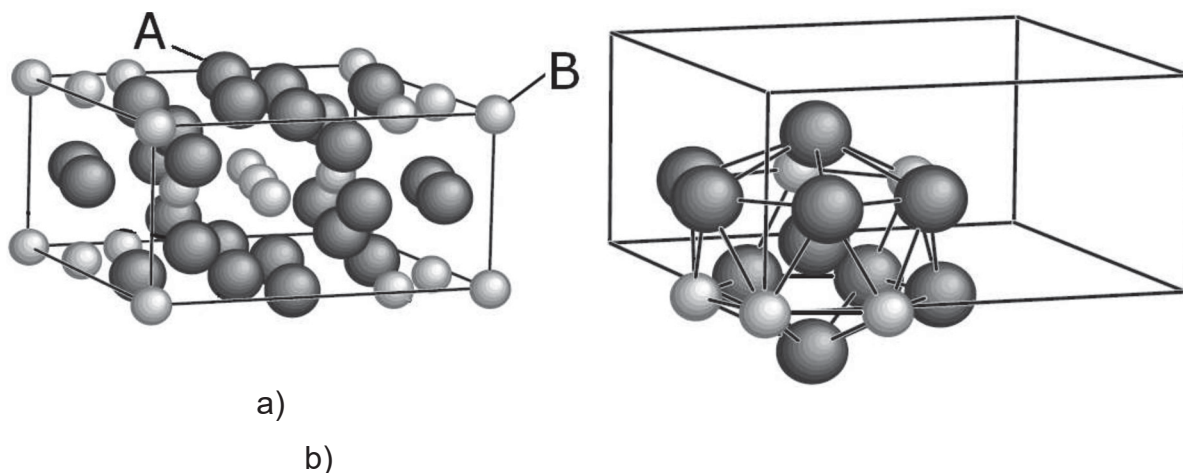
O ASM Handbook (2002) assegura que, a corrosão sob tensão (CST) é um mecanismo de corrosão no qual a combinação de uma liga susceptível, com uma tensão aplicada de forma constante e um meio específico resulta no trincamento do material.

Os aços inoxidáveis também são susceptíveis a uma forma de corrosão conhecida como corrosão-erosão. Nesta forma de ataque, a corrosão do material é acelerada pela remoção abrasiva da camada protetora de óxido, o que resulta num ataque relativamente rápido e preferencialmente localizado em regiões de desvio de fluxo de algum fluido no meio externo.

2.3.2 FASE SIGMA (σ)

A fase sigma (σ) é um composto com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária, Folkhard (1988) e Joubert (2008). A fase- σ é uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita (basicamente cromo, molibdênio e silício), fazendo com que a formação da mesma nos aços com ferrita δ se dê basicamente a partir da ferrita. Além disso, a difusão de elementos formadores da fase- σ , particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita, fato esse que acelera sua formação. Folkhard (1988) afiança que a precipitação dessa fase se inicia nos contornos de grão ou nas regiões de interface e é intensificada pela exposição à temperaturas da ordem de 700 a 900°C. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação da fase- σ . Sua formação nos aços inoxidáveis austeníticos ocorre com comprometimento da resistência à corrosão devido ao empobrecimento do Cr e do Mo presente ao redor da fase- σ formada na matriz. Quando precipitada no aço, a fase- σ compromete sua tenacidade e ductilidade, resultando em falhas frágeis nos equipamentos, muitas vezes em serviço na indústria.

Figura 2.4: (a) Estrutura cristalina da fase- σ na composição ordenada. Nas ligas Fe-Cr, “A”, corresponde ao cromo e “B” ao ferro, (b) Representação esquemática de um dos sítios tetraédricos presentes.



FONTE: Joubert (2008).

O estudo da formação da fase- σ partindo de diagramas de equilíbrio, apesar de útil, geralmente é limitado pelo tempo necessário para o equilíbrio e pela composição das ligas comerciais existentes, que não permitem sua formação diretamente, concorda Folkhard (1988).

Nos aços inoxidáveis duplex segundo Chen e Yang (2001) e Gao et al (2009), a nucleação preferencial do carbeto $M_{23}C_6$ induz a formação da fase- σ nos contornos de grão da ferrita ao invés da formação ser nos contornos de grão da austenita. Assim como, a alta taxa de energia interfacial em $\gamma/M_{23}C_6$ também pode contribuir para a formação da fase- σ . Estes autores igualmente asseguram que o comportamento da precipitação é afetado principalmente pela fração de volume das fases da matriz e parcialmente corresponde aos elementos de liga. E que a precipitação interfacial da fase- σ no aço inoxidável duplex é supostamente “vinda” da incoerência das interfaces α/γ e $\gamma/M_{23}C_6$. Padilha e Rios (2002), certificam que tanto o carbono como o nitrogênio são insolúveis na fase- σ e, como consequência, a fase- σ é precipitada via de regra depois da precipitação de carbonetos e/ou nitretos.

Os elementos típicos principais podem afetar na precipitação da fase sigma. O molibdênio (Mo), conforme Folkhard (1988), é um elemento ferritizante e em aços inoxidáveis austeníticos, é um potencial formador da fase δ e também de inúmeras fases intermetálicas. A mais importante é a fase Laves (Fe_2Mo) e a

fase chi (χ), esta última presente em teores elevados de Mo, geralmente acima de 3 a 4%. O silício (Si) desloca a faixa de formação de fase- σ a para teores reduzidos de cromo. O Si também tem por efeito expandir a faixa de temperaturas de precipitação da fase- σ . O manganês (Mn) é um fraco austenitizante, comparado com o níquel, e dessa forma, pode substituí-lo parcialmente. Como benefício, o Mn aumenta a solubilidade do nitrogênio na austenita. O Mn retarda a formação da fase sigma tal qual o níquel, mas de forma menos expressiva. O nitrogênio (N) é um forte austenitizante e por isso reduz a tendência de formação da fase- σ . Quando solubilizado intersticialmente na matriz, o N melhora as propriedades mecânicas da liga sem prejudicar a sua ductilidade de acordo com Eisinger, Crum e Shoemaker (2003).

2.4. Nitretação

Com os avanços em técnicas para modificação da superfície tem-se observado nos últimos 20 anos que, materiais modificados superficialmente são aplicados numa variedade de campos. Técnicas de nitretação fazem uso de plasmas, lasers, feixes de íons e feixes de elétrons como fontes energéticas para alterar a estrutura e/ou composição da superfície, são muito utilizadas, conforme Alves Jr. (2010).

Entre os processos que utilizam o plasma como fonte energética para modificação superficial, encontra-se a nitretação iônica, que começou a ser comercializada na década de 60. Internacionalmente recebe as denominações de: nitretação iônica (ion nitriding, nitriding ionic, ionitriding), nitretação em descarga luminescente (glow discharge nitriding) ou nitretação por plasma (plasma nitriding, nitriding in plasma). Tratamento superficial que utiliza a tecnologia de descargas luminescentes de corrente contínua em regime anormal com o intuito de introduzir nitrogênio na superfície do material tratado, processo este normalmente difuso, segundo Brunatto (2000). Em baixa pressão, uma diferença de potencial aplicada aos eletrodos é usada para formar o plasma, a partir dos processos colisionais envolvendo átomos e elétrons presentes no gás. Onde os íons positivos de nitrogênio são acelerados em direção à superfície do material a ser tratado, o qual é posicionado no cátodo. O bombardeamento pelas

espécies do plasma (átomos neutros e íons) do cátodo aquece a peça, limpa a superfície e promove a difusão do nitrogênio, resultando na nitretação do componente exposto à descarga elétrica, de acordo com o ASM Handbook (1997).

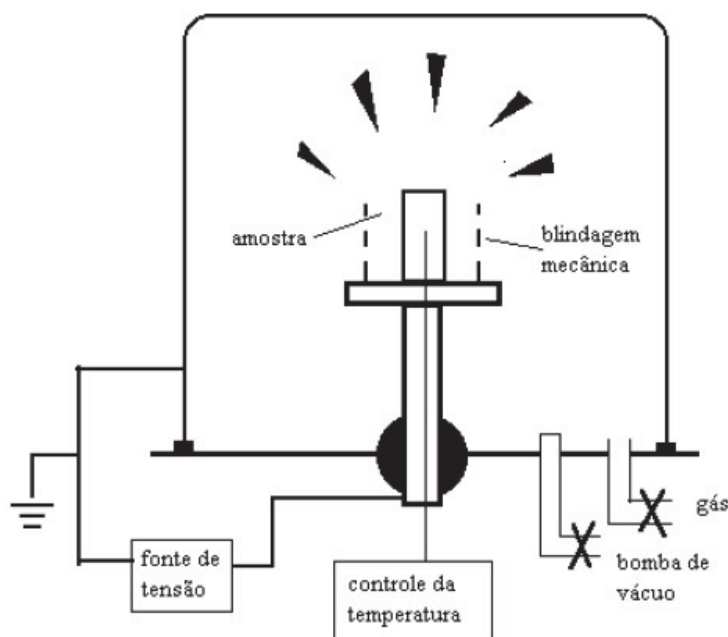
2.4.1. NITRETAÇÃO A PLASMA

Segundo Rossnagel, Cuomo e Westwood (1989), "plasma" também conhecido como "descarga elétrica, gasosa ou luminescente" são partículas neutras e carregadas eletricamente como: elétrons, íons positivos e negativos, átomos e moléculas, contidos num gás. Alves Jr. (2010) afirma que um plasma é eletricamente neutro, pois campos elétricos surgirão com qualquer desbalanceamento de carga para reestabelecerem o equilíbrio. Assim, a densidade de íons positivos será igual a densidade de íons negativos mais a densidade de elétrons. Grau de ionização é um importante parâmetro do plasma. Um plasma fracamente ionizado possui um grau de ionização muito menor que a unidade. Muito utilizado no processo da nitretação iônica é também denominado de plasma frio.

2.4.2. NITRETAÇÃO IÔNICA

Para o processo de nitretação se utiliza um equipamento típico de nitretação iônica, constituído basicamente de um sistema de vácuo, uma fonte de potência e um reator, conforme esquema mostrado na figura 2.5.

Figura 2.5: Esquema básico de um equipamento para nitretação iônica.



FONTE: Jones (1975).

De acordo com Alves Jr. (2010). O sistema de vácuo deve conter válvulas de controle da vazão dos gases inseridos para tratamento e atingir uma pressão em torno de 10^{-2} torr. A peça deve ser aquecida entre 300 e 600°C, para isso uma fonte de potência com uma voltagem máxima de aproximadamente 1500V e saída D.C deve fornecer a energia necessária. No reator estão dois eletrodos onde o porta amostra é o catodo. Pressão, temperaturas e outras variáveis desejadas devem ser controladas no processo. Assim como entradas para a atmosfera nitretante, bomba de vácuo e outros acessórios necessários à nitretação da amostra. Após um vácuo de aproximadamente 10^{-2} torr aplica-se uma diferença de potencial entre 400 e 1200 V entre os eletrodos, em seguida o gás nitretante é introduzido (normalmente uma mistura de N_2 H_2).

Uma coloração rósea indica baixa pressão, característica do material do catodo (geralmente aço) e do gás. O plasma reveste completamente o catodo e a peça a ser nitretada. Quando os íons deste plasma são acelerados para a superfície do catodo diversos fenômenos ocorrem, entre eles o aquecimento da peça. O valor da temperatura da peça é controlado pela corrente, começando-

se a contar o tempo. Após este tempo, a fonte é desligada e a peça é deixada resfriar naturalmente, conforme Alves Jr. (2010).

2.4.3. NITRETAÇÃO DE AÇOS

Alves Jr. (2010) comenta que dependendo do estado de agregação do meio externo no qual se introduz uma peça para ser tratada, diferenciam-se os tratamentos termoquímicos em meio sólido, líquido, gasoso e plasma. Na nitretação em meio líquido, os átomos do elemento difusor na peça se formam como resultado de reações químicas no sal fundido (NaCN, por exemplo), enquanto em meio gasoso, o elemento difusor forma-se como resultado das reações de dissociação ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} \text{ (dissolvido)} + (3/2) \text{H}_2$, por exemplo). Para um meio plasma, porém este mecanismo ainda não é bem conhecido. Sabe-se, entretanto, que o hidrogênio possui um efeito catalisador para formação de nitretos mais ricos que numa atmosfera de nitrogênio puro.

Por muito tempo foi investigado como alternativa o endurecimento superficial dos aços inoxidáveis austeníticos, segundo Manova e Mändl (2017). Utilizando métodos como nitretação gasosa ou a plasma, em aços de baixa liga, resulta na formação de uma camada com uma mistura de nitretos de ferro como Fe_3N e Fe_4N . Seguida de uma camada difundida de nitrogênio em solução sólida. Empregando esse processo com temperaturas entre 500 e 900°C nos aços inoxidáveis austeníticos há uma rápida formação de precipitados como nitretos de cromo, que levam a um empobrecimento de cromo e consequentemente reduz a resistência à corrosão devido à falta de cromo para passivar. No entanto, reduzindo-se a temperatura para 350 a 400°C haverá formação apenas da camada de difusão do nitrogênio. Esse teor de nitrogênio difundido em solução sólida causará uma expansão da rede, essa austenita expandida é conhecida como fase-S ou γ_{N} , aumentando a dureza superficial sem perder a resistência à corrosão, Blawert et al (1999) e Manova e Mändl (2017). Mändl et al (2014) afirmam que ao inserir nitrogênio por implantação iônica (PI3), à temperatura de 400°C, há um aquecimento auxiliar que permite um aumento contínuo da densidade de corrente média para qualquer aumento de tensão ou frequência de repetição do pulso. A espessura da camada cresce

com o aumento de teor de nitrogênio, indicando que íons de baixa energia são adsorvidos na superfície e enquanto íons de alta energia são implantados abaixo da superfície.

3 - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

3.1 Generalidades

O objetivo deste estudo é analisar a fragilização por hidrogênio, assim como as transformações de fase induzidas pelo hidrogênio nos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205; e destes aços nitretados, quando submetidos à hidrogenação catódica.

Analisou-se previamente o material a ser utilizado nos ensaios. Esta análise inicia com o corte e polimento com lixas de granulometrias 200 μm a 1200 μm , pano de feltro e alumina 0,3 μm , pano de neoprene e sílica coloidal de 0,1 μm das amostras de aços inoxidáveis duplex dos tipos SAF2101 e SAF2205. Logo após estas amostras foram submetidas à hidrogenação catódica para verificar o comportamento destes aços antes da nitretação frente ao hidrogênio.

Enquanto estas amostras eram analisadas outras amostras eram nitretadas no “*Institute of Ion Beam Physics and Materials Research*” localizado na cidade de Dresden – Alemanha, para depois serem hidrogenadas e avaliadas perante a ação do hidrogênio.

O estudo do efeito do hidrogênio foi feito através de medidas de difração de raios-X para observação das fases presentes nestes materiais antes e após a hidrogenação. Para a análise das trincas oriundas durante a etapa de degaseificação utilizou-se microscopia óptica, eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

3.2 Materiais

Neste trabalho os aços inoxidáveis: ferrítico do tipo AISI 430 e duplex dos tipos SAF2101 e SAF2205 foram utilizados. A composição química padrão dos materiais pode ser vista na tabela 3:

Tabela 3: Composição química dos materiais utilizados conforme ASTM A789 ASTM A790.

	Composição química (% peso)										
	Cr	Ni	Mn	Mo	N	C	Si	P	S	Cu	Fe
2101	21,0- 22,0	1,35- 1,70	4,0 - 6,0	0,1- 0,8	0,20- 0,25	Máx. 0,04	Máx. 1,00	Máx. 0,04	Máx. 0,03	0,1- 0,8	Balanço
2205	22,0- 23,0	4,5- 6,5	Máx. 2,00	3,0- 3,5	0,14- 0,20	Máx. 0,03	Máx. 1,00	Máx. 0,03	Máx. 0,02	-	Balanço
430	16,0 - 18,0	0,75	1,00	-	-	0,12	1,00	0,04	0,03	-	Balanço

Fonte: O autor.

3.3 Preparação das Amostras

As amostras foram usinadas até adquirirem uma superfície lisa. Em seguida foram cortadas, com disco de corte, em pequenos pedaços no sentido de laminação e no sentido transversal ao da laminação, assim, as amostras ficaram denominadas L para o sentido de laminação e T para o sentido perpendicular à laminação. Estes foram embutidos a frio e lixados mecanicamente em lixas de papel (com granulometrias de 220 μm e 1200 μm) e o polimento com pano de feltro e alumina de granulometria 0,30 μm , na sequência pano de neoprene e sílica coloidal de granulometria de 0,10 μm , para garantir superfícies (lisas) possíveis de ser nitretadas e analisadas através de microscopia de óptica, microscopia eletrônica, microscopia de força atômica e difração de raios-X.

Após a preparação das amostras algumas foram submetidas à hidrogenação catódica e outras à nitretação. Estas foram nitretadas com a técnica PI3, pelo Prof. Dr. Andreas Kolitsch do “Institute of Ion Beam Physics and Materials Research Ion Technology” - Forschungszentrum Dresden-Rossendorf. A escolha de se fazer este tratamento termoquímico em Dresden foi o fato de se poder controlar a temperatura de nitretação durante o tratamento. As amostras foram nitretadas às temperaturas de 300 e 380°C, por tempos de uma e quatro horas. Estes tempos e estas temperaturas foram escolhidos com o intuito de não se formar nitretos, somente austenita expandida (γ_N). Visto o fato de não se saber qual seria o melhor comportamento perante a ação do hidrogênio, se camada mais fina ou espessa, se a formação de austenita expandida seria ou não benéfica.

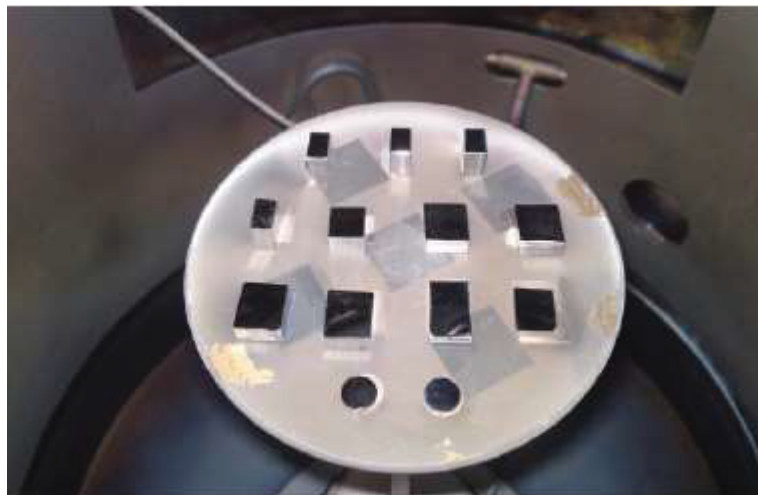
A figura 3.2 é a imagem da câmara para o tratamento de nitretação das amostras. Na figura 3.3 é possível observar como as amostras ficaram dispostas, no porta amostras, dentro da câmara de nitretação.

Figura 3.2: imagem da câmara para o tratamento de nitretação das amostras.



FONTE: o autor.

Figura 3.3: imagem da disposição das amostras, no porta amostras, dentro da câmara de nitretação.



FONTE: o autor.

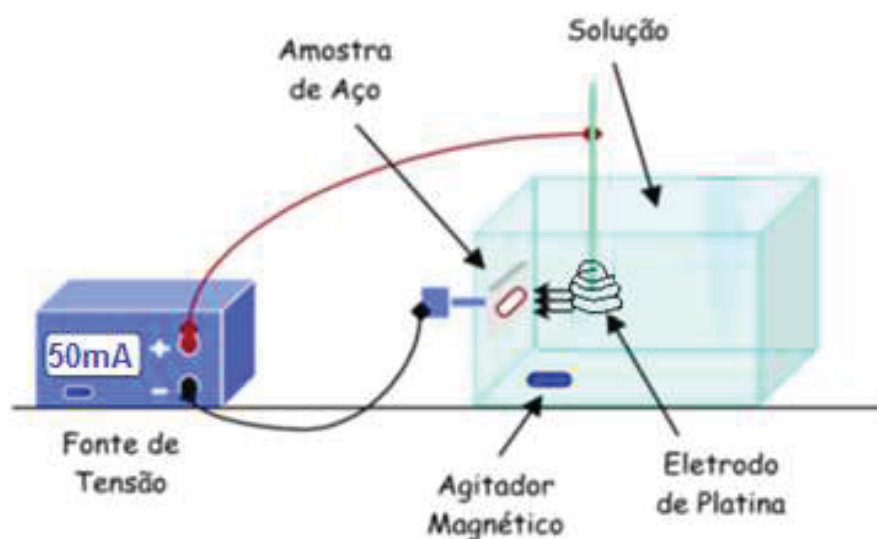
3.5 Hidrogenação

Após o polimento mecânico as amostras dos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 nitretadas e não-nitretadas foram submetidas à hidrogenação catódica. Esta hidrogenação foi realizada durante um período de quatro horas à temperatura 30°C. A solução de hidrogenação foi preparada em duas etapas:

- Diluição do trióxido de arsênio: consistiu em diluir 1g de As_2O_3 em 1L de água destilada a 80°C.
- Solução de hidrogenação: consistiu em diluir 100 ml da solução de trióxido de arsênio em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Foi utilizado 27ml de H_2SO_4 em 1 litro de solução.

Nesta solução o trióxido de arsênio foi empregado para não haver perda de hidrogênio para a atmosfera. Utilizou-se um ânodo de platina e uma densidade de corrente de 1000 A/m^2 . A figura 3.4 mostra um esquema representativo do processo de hidrogenação.

Figura 3.4: Esquema representativo do processo de hidrogenação.



FONTE: o autor.

As amostras ficaram a temperatura ambiente após a interrupção da hidrogenação para serem desgaseificadas. Em seguida foram observadas através de microscopias, quanto aos danos causados pelo hidrogênio. Medidas de difração de raios-X foram realizadas para analisar as transformações de fases que porventura ocorressem.

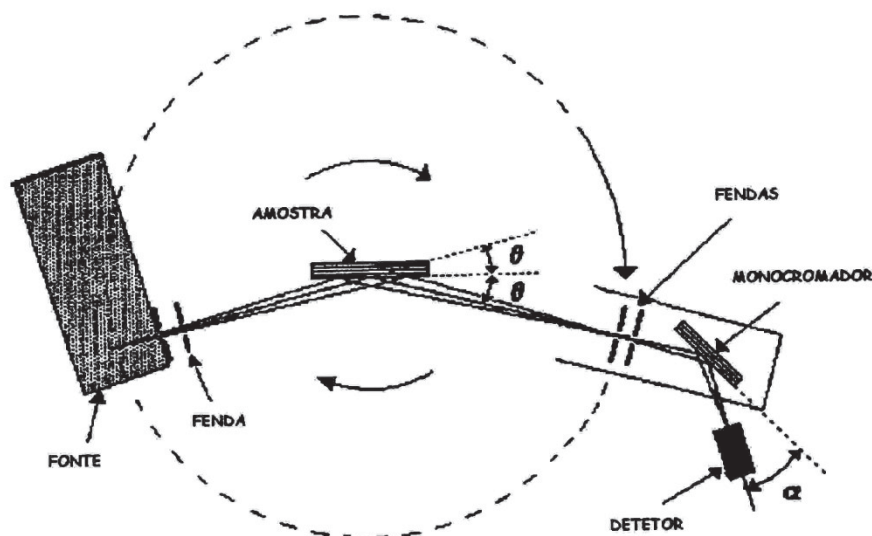
3.6. Difração de Raios-X

A técnica de difratometria de raios-x foi empregada para verificar quais as fases presentes no material.

Utilizou-se um difratômetro com geometria Bragg- Bretano que usa um monocromador na saída do feixe, com tubo de cobre, mostrado esquematicamente na figura 3.5.

Este equipamento faz uso dos raios-X de comprimentos de onda conhecidos para determinar os espaçamentos dos planos cristalinos desconhecidos.

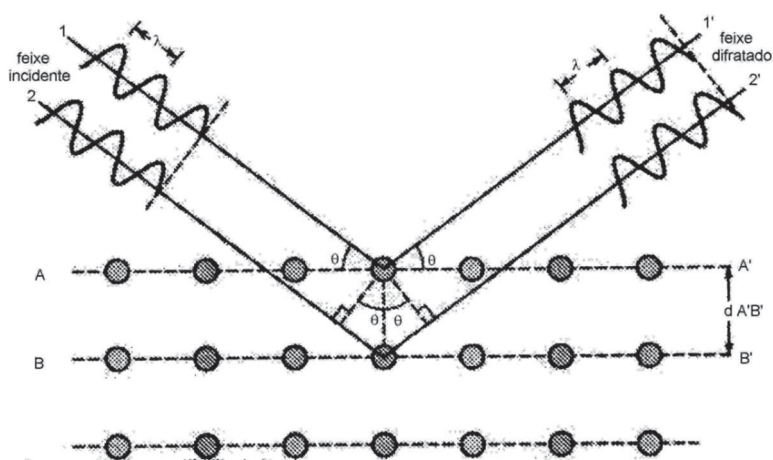
Figura 3.5: Representação esquemática de um difratômetro com geometria Bragg- Bretano usando um monocromador na saída do feixe.



FONTE: Cullity (1977).

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de alta energia e pequeno comprimento de onda. Quando o feixe de raios-X atinge os átomos do material a ser analisado, seus elétrons são acelerados e passam a reemitir radiação em todas as direções com a mesma energia, ou seja, mesmo comprimento de onda. Se os átomos estiverem num arranjo periódico, as ondas sofrerão interferência, isto é, ocorre uma reflexão apenas em certos ângulos de incidência. Um esquema que representa os raios-X difratados por um arranjo periódico de átomos (cristal) é apresentado na figura 3.6.

Figura 3.6.: Esquema de raios-x difratados por um arranjo periódico de átomos (cristal).



FONTE: Cullity (1977).

Os raios-X espalhados pelos átomos sofrem interferência construtiva e o feixe é difratado num ângulo 2θ em relação ao feixe incidente.

A lei de Bragg faz uma relação entre o ângulo e o comprimento de onda, esta relação pode ser vista na expressão 3.1:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde d_{hkl} é a distância entre os planos com índices de Miller (h, k, l) e λ é o valor do comprimento de onda.

Foi utilizado o difratômetro de raios-X com tubo de Cu, ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$, tensão de 40kV e corrente de 20mA. Amostras dos aços inoxidáveis duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 com e sem nitretação, hidrogenadas e não hidrogenadas foram varridas de 30° até 90° . Os ensaios foram realizados no GORXI do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

Para determinar a profundidade de penetração dos raios-X durante a difração podemos usar a equação 3.2, Cullity (1977):

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.2)$$

De acordo com Luppo, Hazarabedian e Ovejero-Garcia (1999) nesta expressão I e I_0 são as intensidades do feixe que sai e do feixe que entra do material, respectivamente. O coeficiente de atenuação é dado por μ e t é a espessura, ou seja a profundidade de penetração do feixe na amostra. Foi encontrado um coeficiente de atenuação pela massa para o ferro de $56,25 \text{ cm}^2/\text{g}$ (μ/ρ), onde ρ é a densidade de ferro em torno de $7,87 \text{ g/cm}^3$. Considerando o feixe incidente com o dobro da intensidade do feixe resultante e substituindo μ na expressão 3.2, obtém-se que o valor da penetração do feixe no material fica no máximo em torno de $15 \mu\text{m}$.

3.7. Microscopia

Para a visualização dos danos causados durante o processo de hidrogenação e desgaseificação foram utilizadas microscopias ópticas e microscopia eletrônica de varredura.

3.7.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Na microscopia óptica a fonte iluminante é a luz visível, concentrada sobre uma região da amostra por lentes de vidro. As vantagens desta ferramenta para a caracterização das amostras são:

1. Podem-se observar grandes áreas da amostra;
2. A preparação da amostra é simples (lixamento e polimento);
3. O ensaio é rápido e barato.

Esta técnica apresenta algumas desvantagens como: não permite grandes ampliações, a amostra deve ser plana e paralela, pois senão perde o foco.

O equipamento utilizado para a microscopia óptica foi o do laboratório de tribologia – TRIBO-R, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

3.7.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

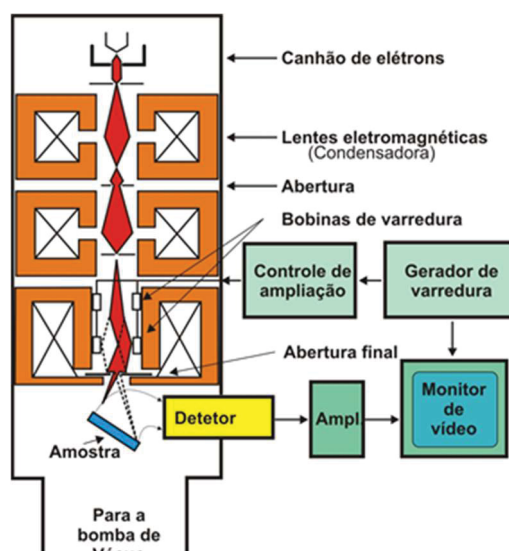
O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e são muito importantes para avaliar a morfologia superficial de uma dada amostra.

A diferença básica entre o microscópio óptico e o eletrônico é que neste último não é utilizada a luz visível, mas sim feixes de elétrons. No microscópio eletrônico não há lentes de cristal e sim bobinas, chamadas de lentes eletromagnéticas.

O MEV consiste de uma fonte que gera elétrons que são colimados ao passar pelas lentes eletromagnéticas, sendo focalizados em uma região muito pequena da amostra. Bobinas adequadamente colocadas promovem a varredura desse feixe sobre a área da amostra a ser examinada. A interação feixe-amostra gera uma série de sinais, como por exemplo, elétrons secundários, que são captados por um detector. Após a amplificação, esse sinal modula o brilho de um tubo de raios catódicos (TRC), que é varrido de forma sincronizada com a varredura da superfície da amostra, gerando uma imagem ponto a ponto da superfície examinada, afirma Goldstein et al (1992).

O esquema genérico de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na figura 3.7.

Figura 3.7: Representação esquemática do microscópio eletrônico de varredura.



FONTE: Google.com.br/imagens-dez/2019.

De acordo com Goldstein et al (1992) a coluna, mantida sob vácuo, contém em sua porção superior um canhão de elétrons e, abaixo deste, lentes eletromagnéticas para a focalização de um fino feixe de elétrons sobre a amostra. A quantidade de corrente no feixe de elétrons incidente sobre a amostra,

determina a intensidade dos sinais a serem emitidos. A qual, por sua vez, é diretamente proporcional ao diâmetro do feixe, implicando no ajuste dos controles do microscópio para a otimização da condição de operação desejada: alta resolução (feixe de 3 a 10 nm), elevada profundidade de foco ou microanálise (feixe de 0,2 a 1 μm). A fonte mais usual de elétrons corresponde à emissão termo iônica gerada a partir de um filamento de tungstênio aquecido a 2700° C.

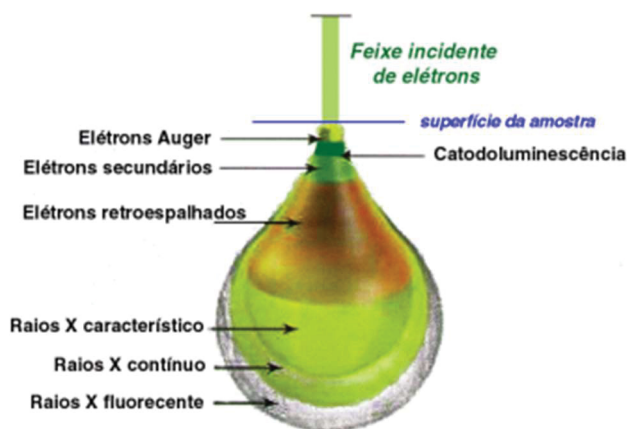
A versatilidade do microscópio eletrônico de varredura deve-se a diversidade de interações que ocorrem quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Estas interações, avaliadas por diferentes detectores, fornecem informações sobre a composição, topografia, cristalografia, potencial elétrico e campos magnéticos locais, dentre outras.

As interações entre os elétrons e a amostra podem ser divididas em duas classes:

- **Espalhamento elástico:** afeta a trajetória dos elétrons dentro da amostra sem, no entanto, alterar a energia cinética dos mesmos. É responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados;
- **Espalhamento não elástico:** compreende diferentes interações em que há perda da energia cinética dos elétrons para os átomos da amostra, propiciando a geração de elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X e catodoluminescência.

Os elétrons incidindo sobre a amostra e as várias interações resultantes e as profundidades nas quais estas são geradas como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característico, raios-X contínuo e catodoluminescência, são apresentados na figura 3.8.

Figura 3.8: representação esquemática da interação elétrons – amostra.



FONTE:

http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf Dez/2019.

Neste trabalho utilizou-se elétrons secundários que englobam todos os elétrons de energia inferior a 50 eV. Essencialmente, compreendem os elétrons da camada de valência perdidos que, em face de sua baixa energia, emergem das proximidades da superfície da amostra. Possibilitam a visualização da topografia da amostra, com elevada profundidade de foco como assegura Goldstein et al (1992). Estes elétrons são difíceis de detectar por apresentarem energia muito baixa (< 50 eV), porém podem ser facilmente coletados dado a sua baixa velocidade. Os elétrons secundários podem ser desviados por campos elétricos e magnéticos. O detector mais comum compreende uma gaiola de Faraday que atrai os elétrons para um cintilador; este sinal é guiado até uma célula fotomultiplicadora onde é, então, convertido em diferença de potencial.

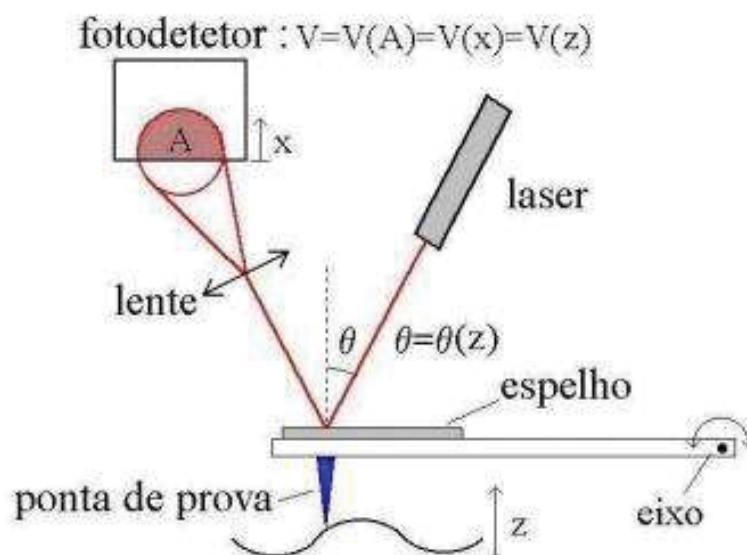
O microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises deste trabalho foi o do Centro de Microscopia da Universidade Federal do Paraná.

3.7.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O microscópio de força atômica possui um princípio muito simples. A figura 3.9, oferece uma representação esquemática de um microscópio de força atômica.

A ponta de prova é montada numa haste que pode girar livremente. Um espelho é colocado na parte superior de uma haste que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe de laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser, que por sua vez depende da altura da ponta de prova. A posição da ponta de prova varia conforme o relevo da superfície em estudo e com isso, a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura. Estes deslocamentos são medidos com a amplificação da ddp gerada no fotodetector.

Figura 3.9.: Representação esquemática de um microscópio de força atômica.



Fonte: microscopia PUC-RIO (2001).

Com esse tipo de microscopia pode-se analisar a topografia das superfícies em estudo, variação da rugosidade e medição de deslocamentos menores do que 1 nanômetro (1nm). O microscópio permite não só o mapeamento de uma superfície em escala atômica, mas também a manipulação de átomos ou moléculas que estejam nessa superfície.

Neste trabalho foi utilizado o Microscópio de Força Atômica (AFM) com o modo de não-contato para análise de profundidade das trincas e pites gerados e os resultados foram tratados através do software *SPM System*. Foi utilizado o

equipamento do laboratório de AFM do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos Materiais

Conforme o planejamento experimental descrito no capítulo 3, os ensaios de hidrogenação iniciais foram realizados nas amostras do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 sem nitretação. Estas amostras foram analisadas através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-x.

Na sequência amostras do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 foram hidrogenadas e analisadas pelas mesmas técnicas, com o intuito de se entender o comportamento da fase ferrítica do aço inoxidável duplex tipo SAF2101.

Seguindo com o planejamento amostras do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 e SAF2205 nitretadas foram submetidas à hidrogenação catódica e posteriormente analisadas igualmente às amostras não nitretadas. Para um comparativo aceitável.

4.1.1. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101 LONGITUDINAL

Com o objetivo de verificar as microtrincas geradas no processo de desgaseificação após a hidrogenação catódica, buscou-se imagens de microscopia ótica (MO). Visto que, era esperado esta fragilização por hidrogênio neste tipo de aço, principalmente nos grãos austeníticos. Pois, como já é conhecido através de outros trabalhos, há um intenso trincamento superficial do aço inoxidável austenítico após a hidrogenação como afirmam Michler e Naumann (2008), Zinbi e Bouchou (2009) e Alyousif e Nishimura (2010).

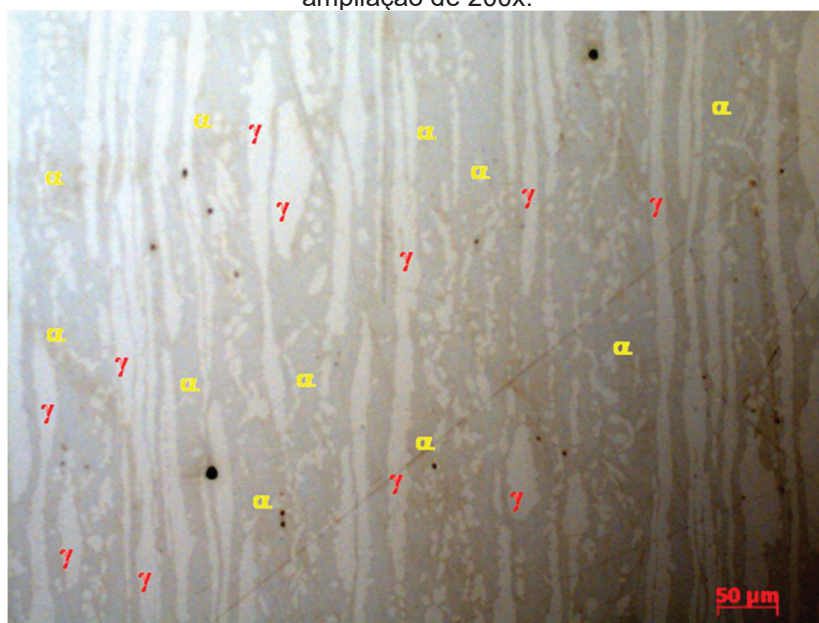
Na microscopia ótica a fonte iluminante é a luz visível, concentrada sobre uma região da amostra por lentes de vidro. As vantagens desta ferramenta para a caracterização das amostras são:

- Pode-se observar grandes áreas da amostra;
- A preparação da amostra é simples (lixamento e polimento);

- O ensaio é rápido e barato.

As figuras 4.1 e 4.2 são micrografias ópticas do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101. Sendo a figura 4.1 deste aço somente lixado, polido e atacado (Murakami) para a revelação dos grãos ferríticos (α) e austeníticos (γ). A figura 4.2 é do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por uma semana.

Figura 4.1: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, com ataque Murakami para revelar grãos austeníticos (γ) e ferríticos (α), com uma ampliação de 200x.



FONTE: o autor.

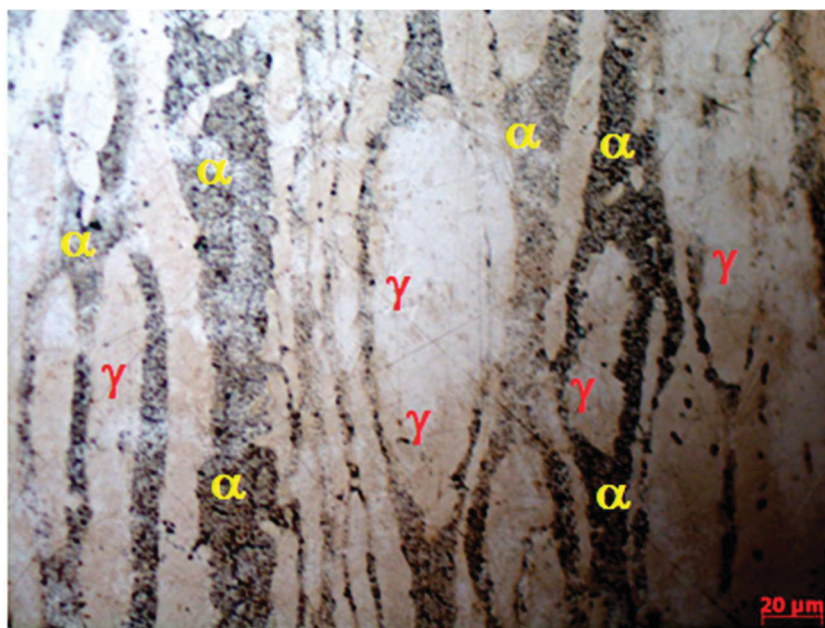
Figura 4.2: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



FONTE: o autor.

Na figura 4.2 nota-se que os grãos ferríticos aparecem mais escurecidos. Mesmo com uma ampliação de 500x, figura 4.3, ainda era inviável determinar exatamente o estrago causado pela entrada e saída de hidrogênio.

Figura 4.3: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 500x.



FONTE: o autor.

Devido à limitação da microscopia óptica buscou-se a realização de imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite maiores ampliações.

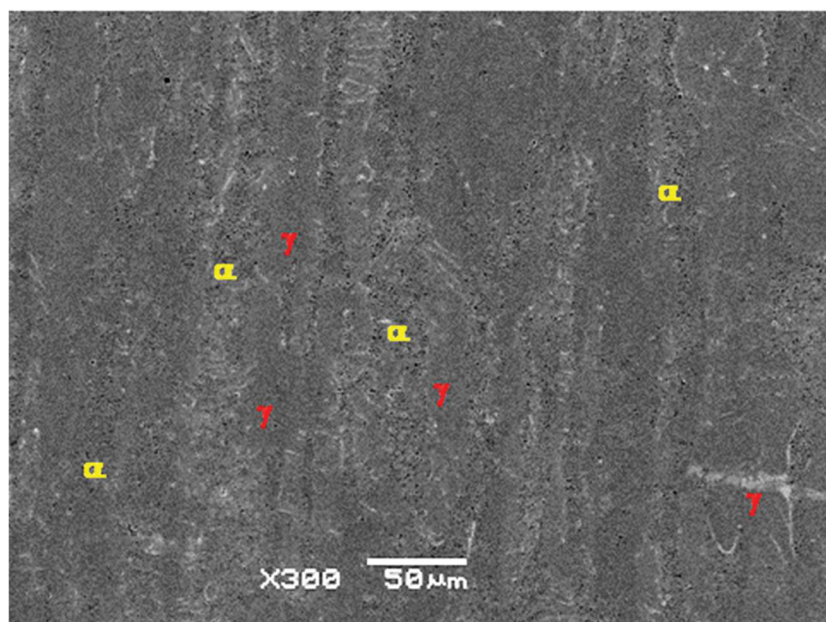
Na microscopia eletrônica, um feixe de elétrons atinge a amostra e com ela interage. As vantagens desta ferramenta são:

- Resolução muito maior do que a microscopia óptica;
- Maior profundidade de campo.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram imagens de MEV do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 hidrogenado por 4h e desgaseificado por uma semana. Observa-se que na figura 4.4 os grãos ferríticos parecem ter pequenos “buracos”, que podem ser um indício de corrosão localizada. Com ampliações

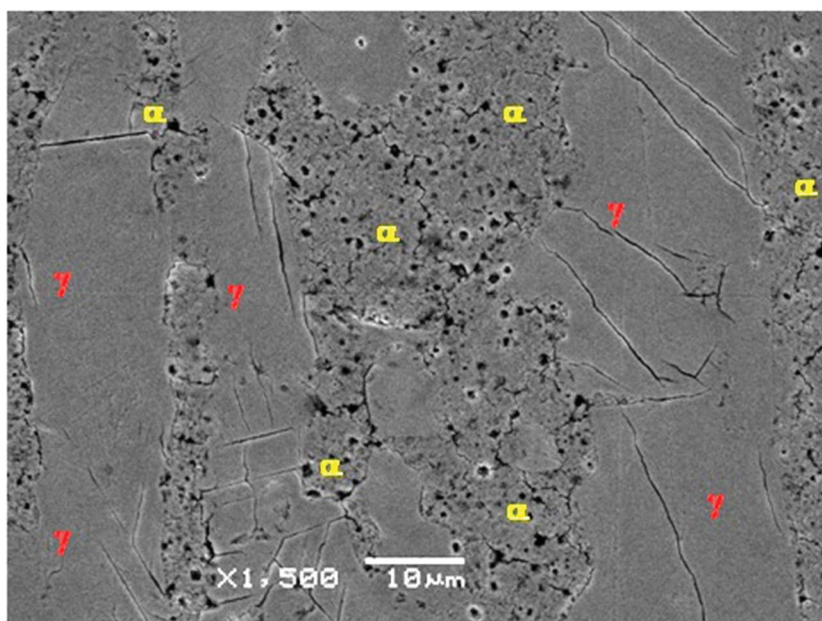
maiores, como nas micrografias mostradas nas figuras 4.5 e 4.6, ficam evidentes as microtrincas nos grãos austeníticos e ferríticos, além do que realmente parece ser corrosão localizada, da forma corrosão por pites nos grãos ferríticos. Visto que, esta corrosão é caracterizada por pequenos pites ou buracos que se formam no material, que estes normalmente penetram no interior do metal a partir da superfície. Esse tipo de corrosão é comum passar despercebido, pois com muita frequência fica sem ser detectado até a ocorrência da falha. Foi necessário refazer estes ensaios para confirmar a repetição dos resultados. Como os ensaios foram repetidos várias vezes e houve a confirmação dos resultados, partiu-se para a técnica de difração de raios-X para a investigação das fases e supostamente das transformações de fases que possam ocorrer com a entrada e a saída do hidrogênio do material, Bugaev et al (1997), Silva, Pascual e Miranda (1984), Gavriljuk et al (2015). Uma vez que Kuromoto et al (1999) afirma que nos aços austeníticos a desgaseificação é parte importantíssima neste processo.

Figura 4.4: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



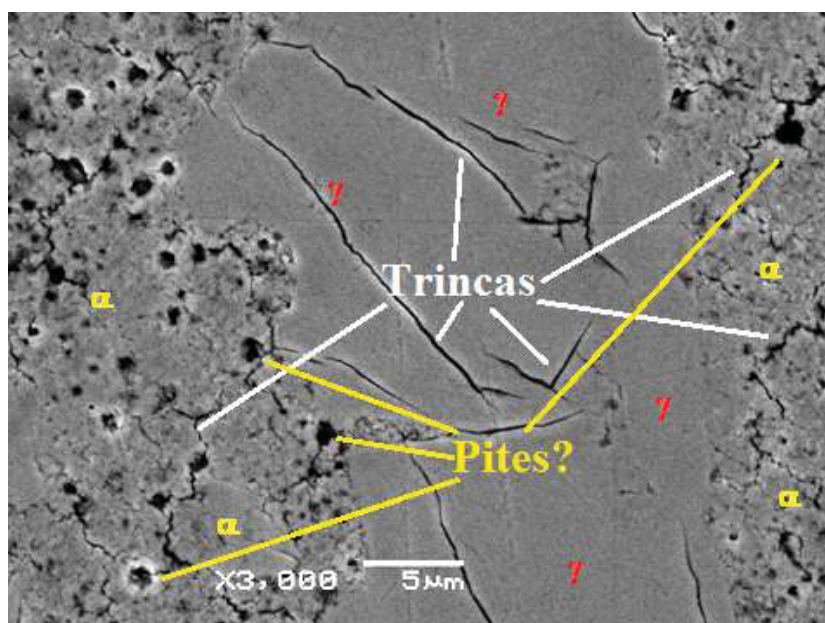
FONTE: o autor.

Figura 4.5: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

Figura 4.6: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 3000x.

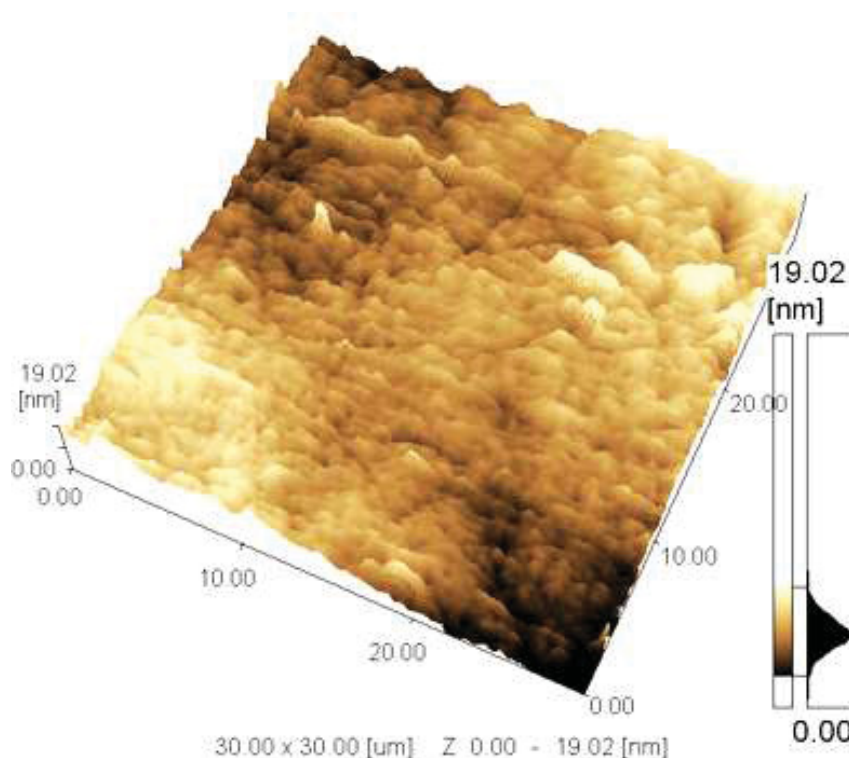


FONTE: o autor.

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada para verificar a profundidade das trincas e dos pites que foram gerados após a hidrogenação.

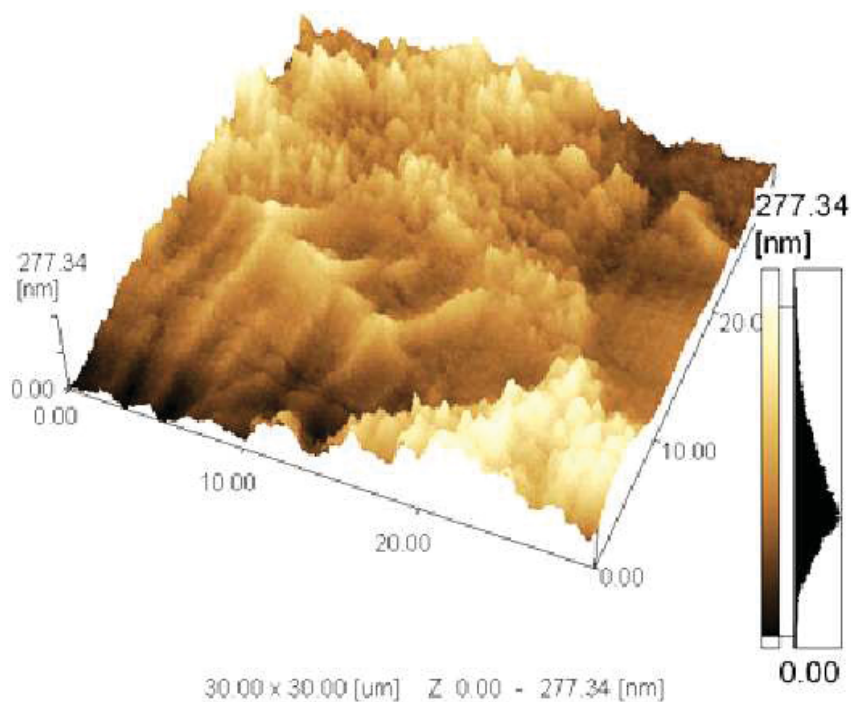
A figura 4.7 expõe a imagem de microscopia de força atômica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação e sem hidrogenação, somente polido. Nesta, é possível observar que a variação do relevo superficial é em torno de dezenove nanômetros para as regiões mais profundas. A figura 4.8 é a micrografia do mesmo aço, sem nitretação, hidrogenado por quatro horas e desgaseificado por sete dias. Esta imagem é da região trincada, evidenciando que a profundidade da trinca é aproximadamente 277 nm, pois as partes mais escuras nas figuras representam regiões mais profundas na estrutura, neste caso as trincas, e as partes mais claras representam regiões levemente mais altas, demonstrando o fato das trincas desprenderem parte do material na forma de um descolamento superficial. A profundidade do pite em torno de 136 nm pode ser verificada na imagem de microscopia de força atômica da figura 4.9.

Figura 4.7. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L sem hidrogenação e sem nitretação.



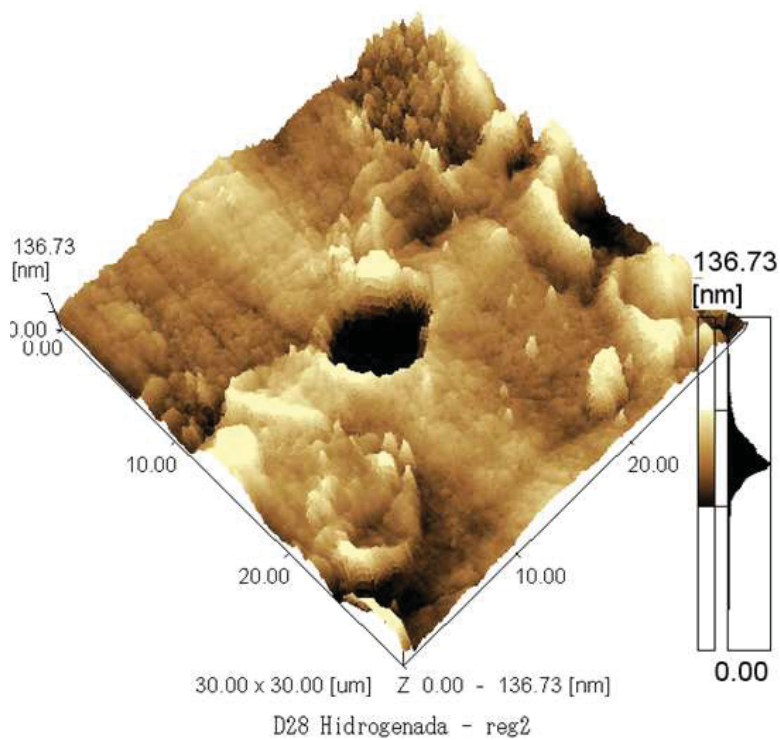
FONTE: o autor.

Figura 4.8. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, sem nitretação



FONTE: o autor.

Figura 4.9. Perfil de profundidade do pite no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, sem nitretação



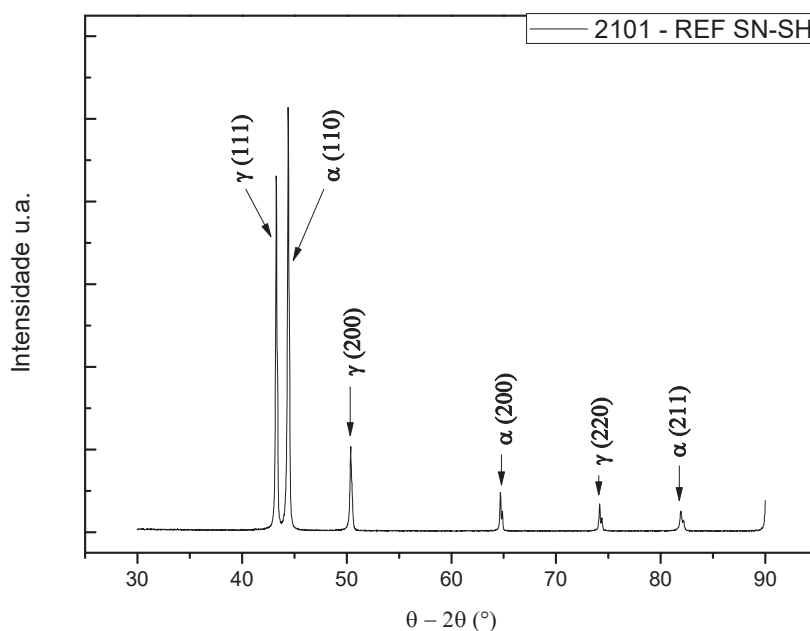
FONTE: o autor.

Assim, foram feitas difratometrias de raios-X para verificar as fases presentes no material antes e depois da hidrogenação catódica. Nas amostras do aço inoxidável do tipo AISI 2101 antes da hidrogenação foram confirmadas as fases α e γ somente, como podem ser vistas no gráfico 1. Após a hidrogenação, um difratograma foi realizado após sete dias de desgaseificação, gráfico 2, evidenciando picos de fase α e γ , assim como um pico a aproximadamente $46,18^\circ$. Segundo Miranda (1984), Bugaev et al (1997), Graviľjuk et al (2015), Hermida e Roviglione (1998) a transformação da fase γ em fase α' (transformação de austenita em martensita - $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$) era esperada, devido porcentagem de aproximadamente 50% de fase austenítica no aço inoxidável duplex do tipo SAF 2101. Segundo estes autores, a fase ε é uma falha de empilhamento que surge durante a hidrogenação. Com o tempo esta fase ε se transformaria em martensita α' . Porém, de acordo com a literatura o pico de α' é aproximadamente $45,95^\circ$ e o pico ε é aproximadamente 48° e o pico evidenciado nos difratogramas das amostras de aço inoxidável duplex do tipo SAF 2101 é aproximadamente $46,18^\circ$. Este pico é coincidente com o pico de fase sigma (σ) segundo Chen e Yang (2001), Mei e Guimarães (2004) e Gao et al (2009). O gráfico 3 é um comparativo dos gráficos 1 e 2, ou seja, é o aço inoxidável duplex do tipo SAF 2101 sem hidrogenação e hidrogenado por 4h e desgaseificado por sete dias, neste é possível ver claramente a transformação de fase deste aço após a entrada e a saída do hidrogênio.

Portanto, uma análise mais detalhada era necessária e assim, foram feitos difratogramas da cinética da ação do hidrogênio na transformação de fase do aço inoxidável duplex do tipo SAF 2101, no gráfico 4 podem ser vistos os picos das fases presentes logo após a hidrogenação, ou seja, com 0h de desgaseificação. Neste gráfico é possível observar os picos das fases α e γ mais alargados provavelmente devido à presença do hidrogênio que ainda não teve tempo para sair do material. Também é possível notar a presença de dois novos picos, um a aproximadamente 38° e outro a 78° , que Mei e Guimarães (2004) identificam como precipitados do tipo Cr_{23}C_6 , que segundo Chen e Yang (2001) induz a formação da fase- σ nos contornos de grão da austenita ao invés da formação ser nos contornos de grão da ferrita. Pois a alta taxa de energia interfacial em $\gamma/\text{M}_{23}\text{C}_6$ pode contribuir para a formação da fase- σ . Estes autores

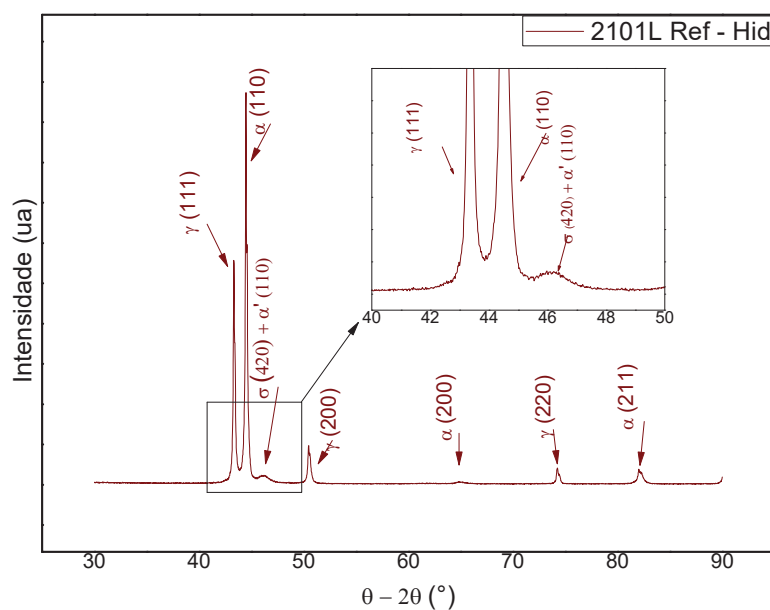
afirmam que a precipitação interfacial da fase- σ no aço inoxidável duplex é supostamente “vinda” da incoerência das interfaces α/γ e $\gamma/M_{23}C_6$ e, que, a precipitação da fase- σ é inibida nas interfaces $\alpha/M_{23}C_6$ devido à coerência, teoria confirmada por Porter, Easterling e Sherif (2009). Nova análise foi feita após 24h de desgaseificação para a verificação das fases presentes, ver gráfico 5. Neste difratograma nota-se que os picos não estão mais alargados, possivelmente devido à saída do hidrogênio do material. Ainda é possível observar os picos a 38° e 78° , porém com menor intensidade, o pico que antes era a $46,18^\circ$ passa para $45,97^\circ$ aproximadamente, assim pode-se pensar que o material encontra-se numa situação de instabilidade. Porém, observando o gráfico 6, quando é realizada outra vez a difratometria com sete dias de desgaseificação, nota-se novamente o pico a $46,18^\circ$ e os picos a 38° e 78° desaparecem, podendo se pensar que a situação de instabilidade terminou.

Gráfico1: Difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação e sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α e γ presentes no aço.



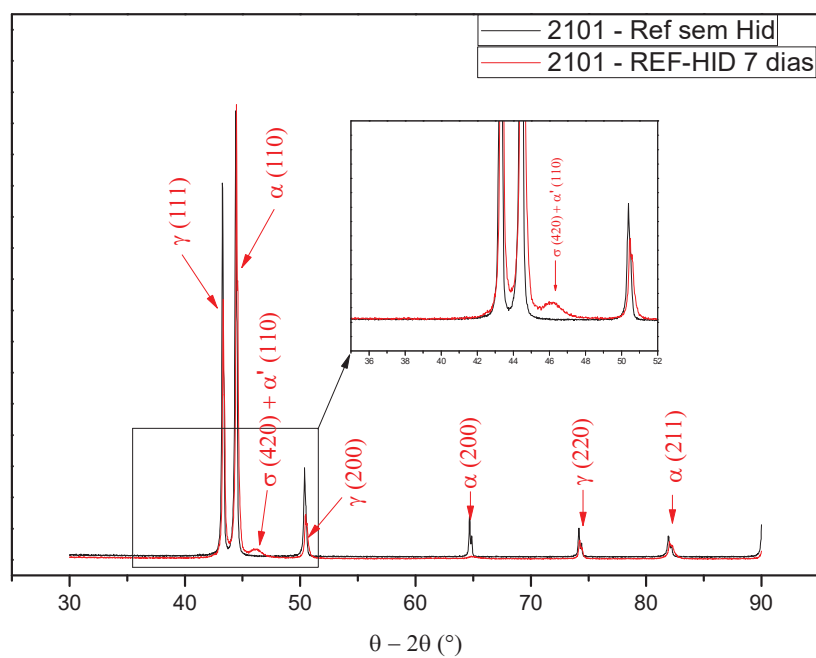
FONTE: o autor.

Gráfico 2: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação, hidrogenado por 4h, após sete dias de desgaseificação, evidenciando os picos das fases α , γ e possivelmente σ e α' presentes no aço.



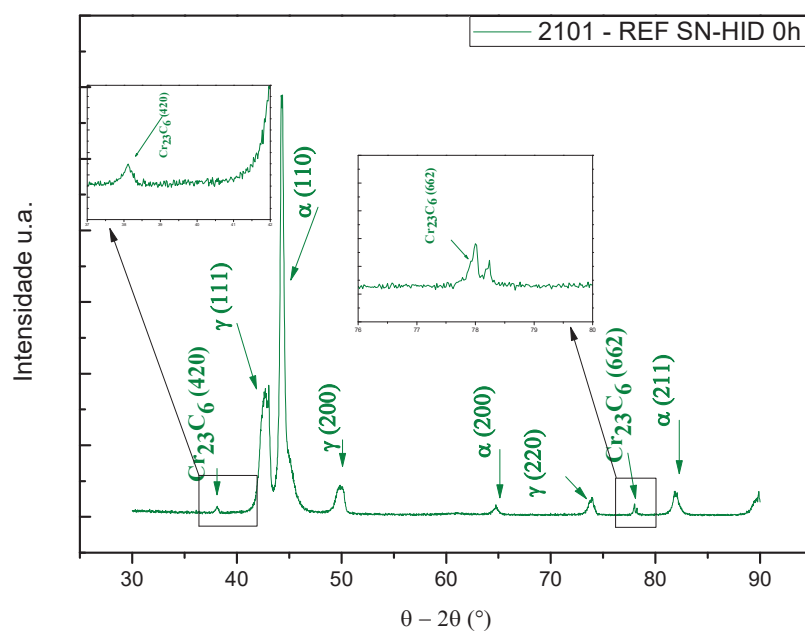
FONTE: o autor.

Gráfico 3: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação, sem hidrogenação e hidrogenado por 4h, após sete dias de desgaseificação, evidenciando os picos das fases α , γ e possivelmente σ e α' presentes no aço.



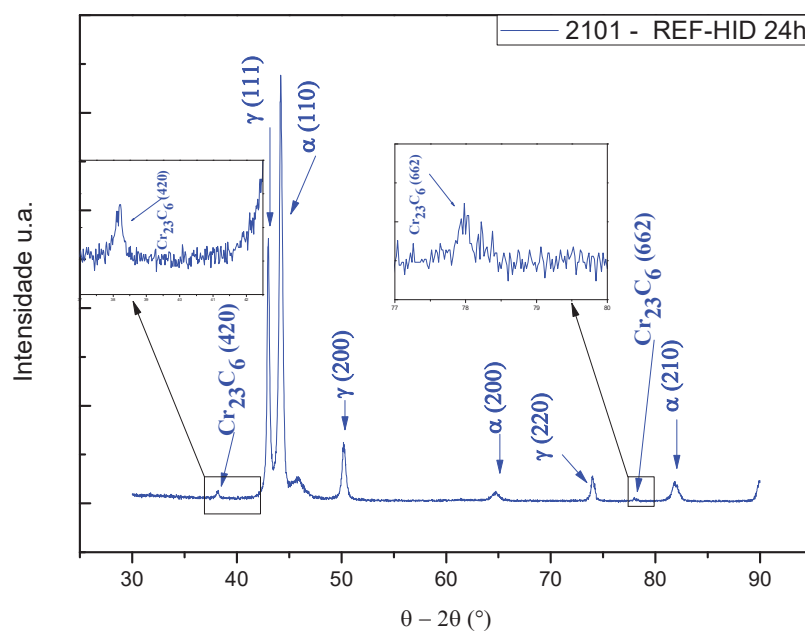
FONTE: o autor.

Gráfico 4: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação, logo após hidrogenação de 4h (zero horas de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



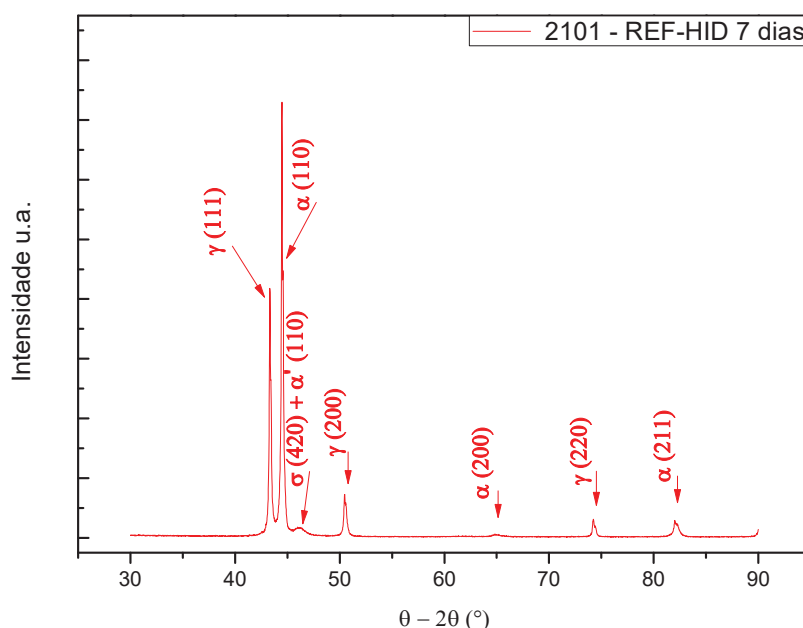
FONTE: o autor.

Gráfico 5: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (vinte e quatro horas de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 6: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

4.1.2. AÇO INOXIDÁVEL FERRÍTICO AISI 430

Com o propósito de se conhecer uma explicação para elucidar a destruição causada pelo hidrogênio nos grãos ferríticos, amostras do aço inoxidável ferrítico AISI 430 foram hidrogenadas e analisadas. Contudo, as amostras submetidas à hidrogenação por 4 h tiveram as superfícies totalmente destruídas. Assim, outros tempos de hidrogenação foram testados e o melhor tempo de hidrogenação, para análise, foi o de 30 min. A figura 4.10 é uma imagem de microscopia ótica do aço inoxidável ferrítico 430 apenas lixado e polido. A figura 4.11 é uma microscopia ótica do aço inoxidável ferrítico 430 após hidrogenação de 30 min e desgaseificação de uma semana. Nesta é possível ver que a superfície ficou danificada após a entrada e saída do hidrogênio. Nota-se o que parecem ser “pequenos buracos” na superfície do material. As figuras 4.12 e 4.13 são imagens de microscopia eletrônica de varredura. Na figura 4.12, com um aumento de 300 x, nota-se algumas trincas dentro das “pequenas crateras” deixadas na saída do hidrogênio. A figura 4.13 é uma ampliação desta

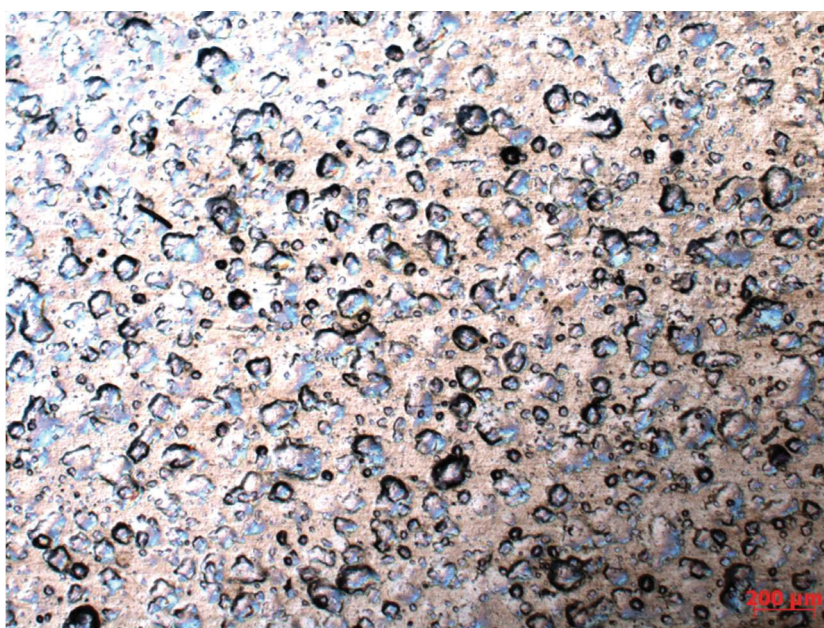
área, aumento de 1500 x, e realmente são trincas dentro da cavidade. O que demonstra que a destruição superficial causada pelo hidrogênio neste tipo de aço é muito maior que a fragilização gerada nos aços inoxidáveis austeníticos.

Figura 4.10: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 lixado e polido, com uma ampliação de 200x.



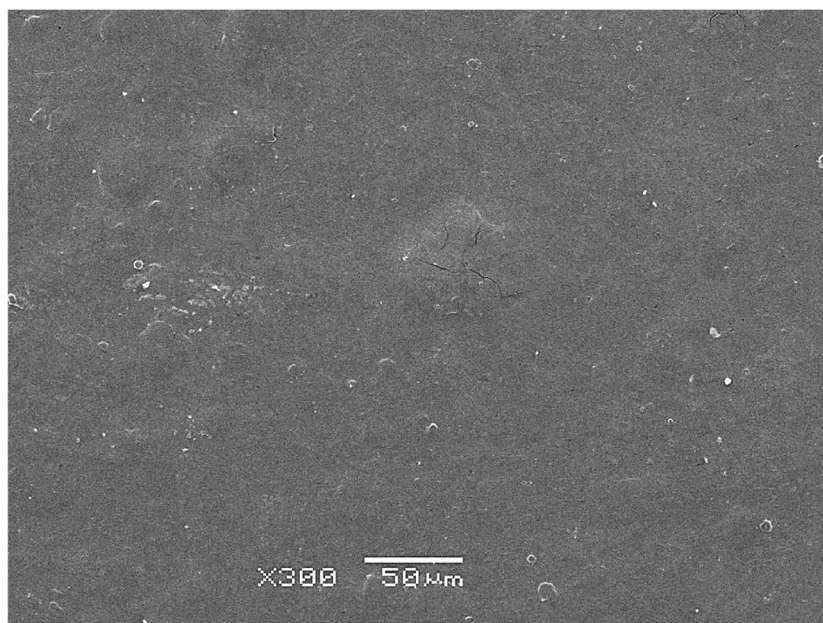
FONTE: o autor.

Figura 4.11: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 lixado, polido, hidrogenado por 30 min e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



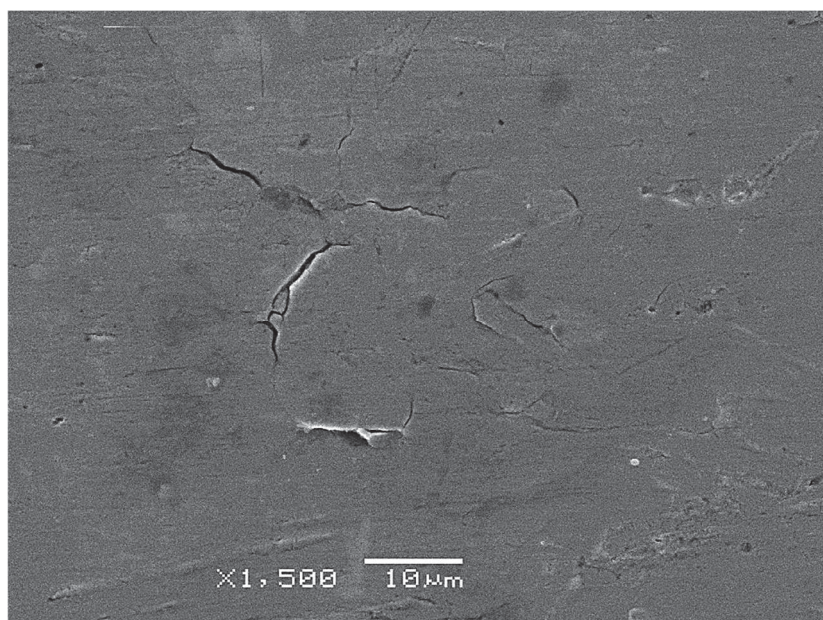
FONTE: o autor.

Figura 4.12: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 lixado, polido, hidrogenado por 30 min e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



FONTE: o autor.

Figura 4.13: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 lixado, polido, hidrogenado por 30 min e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.

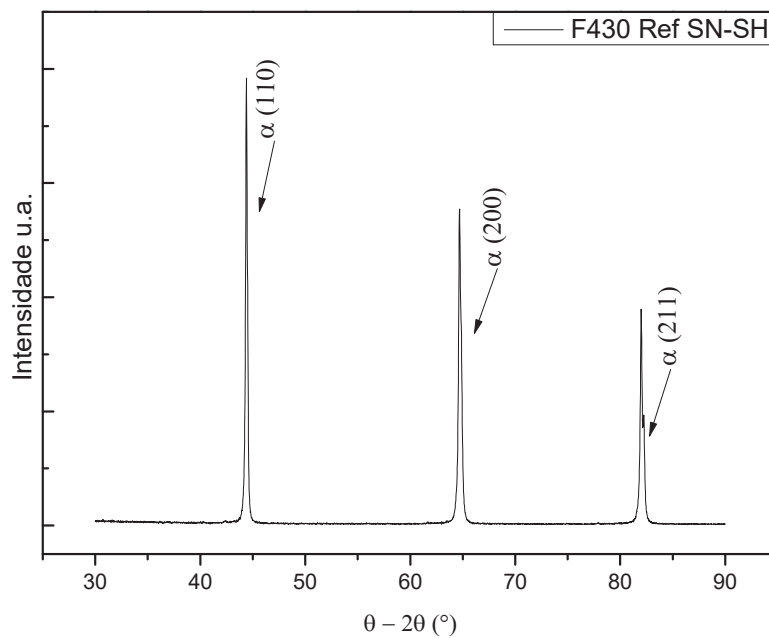


FONTE: o autor.

Os difratogramas de raios-X do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 são mostrados nos gráficos 7, 8 e 9. O gráfico 7 é do aço inoxidável AISI 430

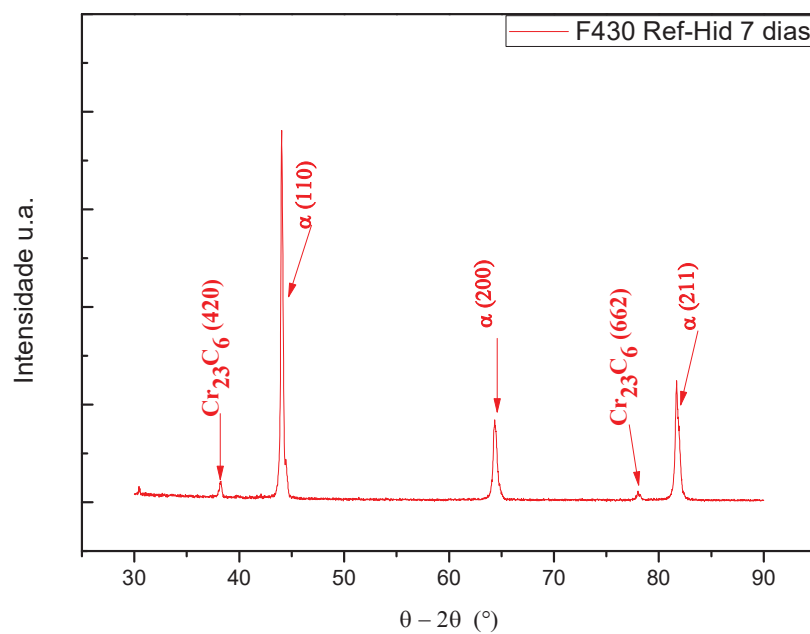
somente lixado e polido, sem nitretação e sem hidrogenação, evidenciando apenas os picos de ferrita α . O difratograma de raios-X do aço inoxidável ferrítico AISI 430 hidrogenado por 30 min e desgaseificado por 7 dias é mostrado no gráfico 8. Neste é possível observar os picos de ferrita α assim como dois picos novos: um a aproximadamente a 38° ($38^\circ 12'$) e outro próximo a 78° ($78^\circ 15'$). Esses picos são coincidentes com os picos dos precipitados do tipo Cr_{23}C_6 identificados por Mei e Guimarães (2004). Chen e Yang (2001) afirmaram que o aparecimento de precipitados do tipo M_{23}C_6 induzem a formação da fase σ no aço inoxidável duplex. Isto se dá devido a incoerência interfacial desses precipitados e os grãos austeníticos ($\text{M}_{23}\text{C}_6/\gamma$), assim como nas interfaces α/γ quando α está tensionado com a formação desses precipitados, tese confirmada por Porter, Easterling e Sherif (2009). Assim, consegue-se a explicação do que ocorreu no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 após hidrogenação catódica. Ou seja, o hidrogênio induz a formação de precipitados Cr_{23}C_6 nos grãos ferríticos, estes grãos ferríticos são incoerentes com os grãos austeníticos, mas estão muito tensionados devido aos precipitados que surgiram de tal modo que há uma alta energia interfacial, suficiente para a formação de fase σ . Padilha e Rios (2002), garante que tanto o carbono como o nitrogênio são insolúveis na fase- σ e, como consequência, a fase- σ é precipitada comumente depois da precipitação de carbonetos e/ou nitretos, e a formação desta favorece a corrosão por pites. Explicando portanto, a corrosão localizada que aparece na figura 4.6. O gráfico 9 é um comparativo do aço inoxidável ferrítico AISI 430 antes da hidrogenação e após hidrogenado e desgaseificado. Ficando claro que o hidrogênio induz a formação de precipitados do tipo Cr_{23}C_6 .

Gráfico7: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 sem nitretação e sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α presentes no aço.



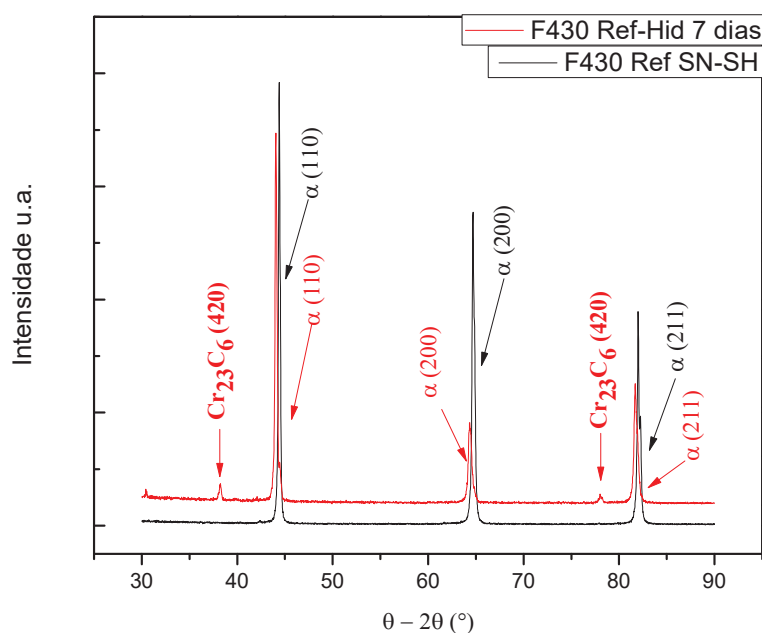
FONTE: o autor.

Gráfico 8: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 sem nitretação, hidrogenado por 30 min, após sete dias de degaseificação, evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 9: Difrátograma de raios-X do aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430 sem nitretação, sem hidrogenação e hidrogenado por 30 min, após sete dias de desgaseificação, evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

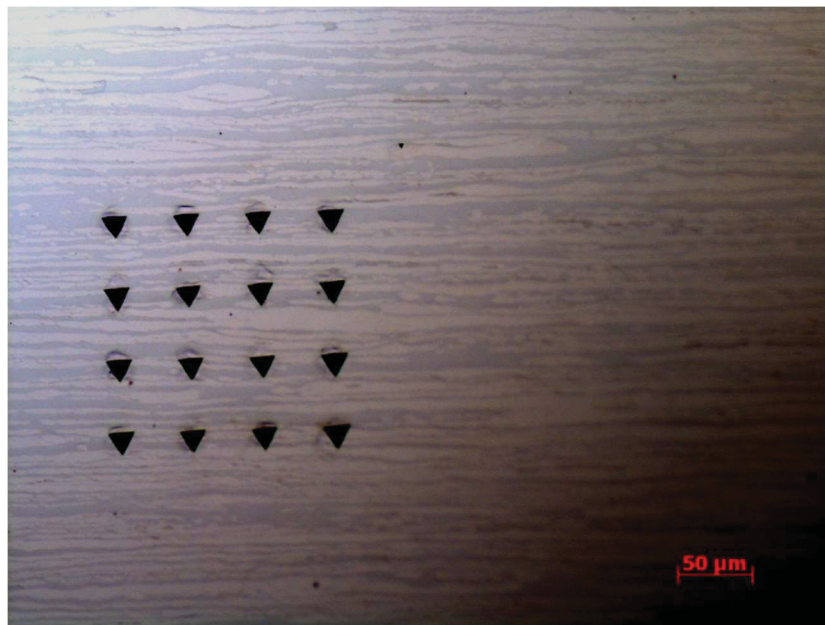
4.1.3. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205 LONGITUDINAL

Após a realização dos ensaios no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, os mesmos foram efetuados em amostras de aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação para avaliar seu comportamento perante a ação do hidrogênio. Assim como no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, amostras do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 foram hidrogenadas por 4h e desgaseificadas por uma semana. E em seguida foram avaliadas pelas mesmas técnicas.

As micrografias ópticas do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação são mostradas nas figuras 4.14, 4.15 e 4.16. Sendo que a figura 4.14 é uma imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, sem hidrogenação, com ataque Murakami para revelação dos grãos austeníticos e ferríticos. As figuras 4.15 e 4.16 são micrografias do aço

inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hydrogenado por 4h e desgaseificado por sete dias.

Figura 4.14: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, com ataque Murakami para revelar grãos austeníticos (γ) e ferríticos (α), com uma ampliação de 200x.



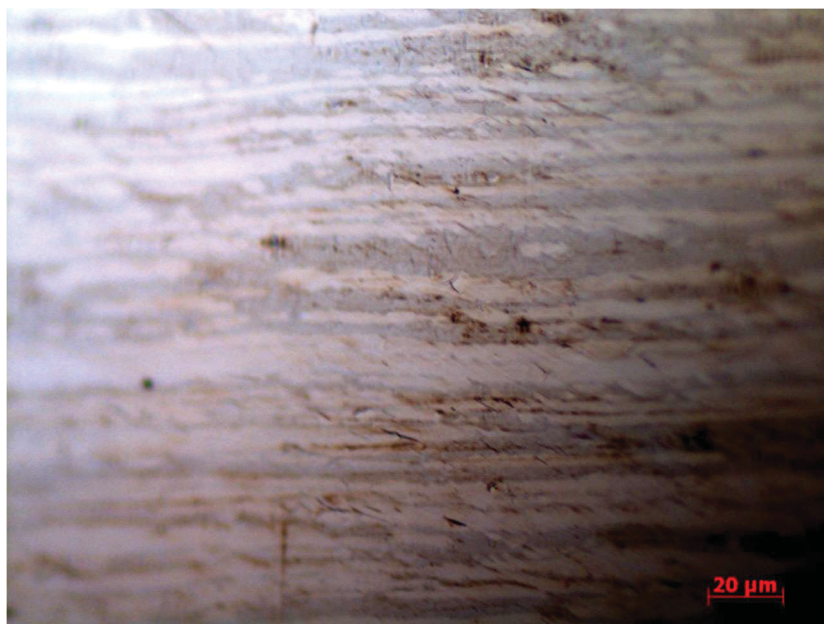
FONTE: o autor.

Figura 4.15: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



FONTE: o autor.

Figura 4.16: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 500x.

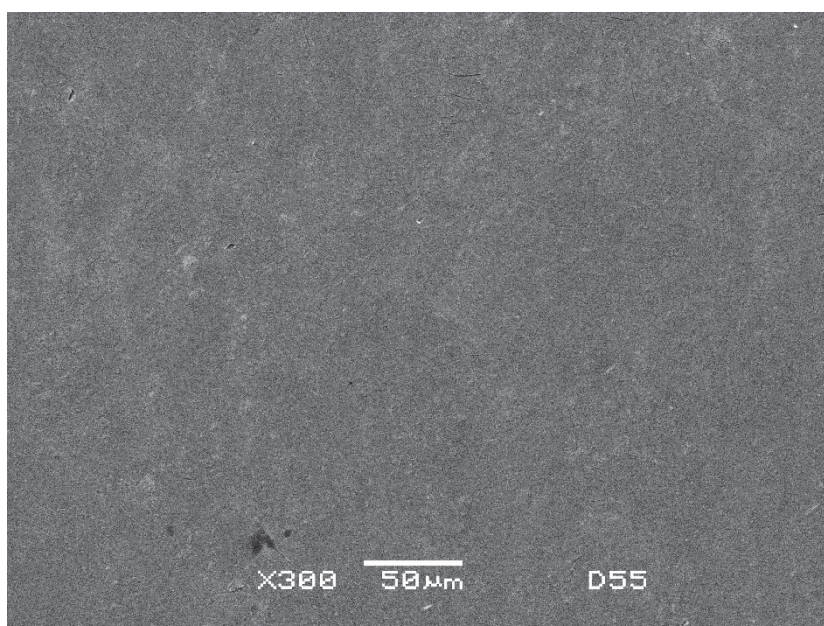


FONTE: o autor.

Através destas micrografias é possível observar que nas amostras hidrogenadas de aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 os grãos ferríticos não ficaram escurecidos, como ocorreu nas amostras hidrogenadas do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101.

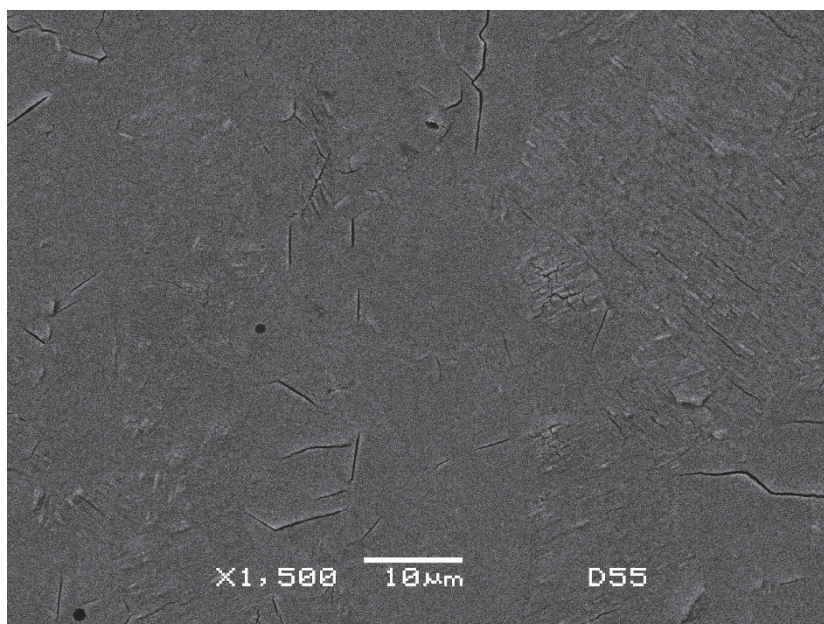
Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 são apresentadas imagens de MEV do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205. Na imagem da figura 4.17 não se observa corrosão localizada como visto na figura 4.4 do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101. Com ampliações maiores, é possível notar as trincas geradas pela fragilização por hidrogênio nos grãos austeníticos, assim como nos grãos ferríticos. Na austenita as trincas são retas, mais longas e em menor quantidade, se comparadas às trincas que aparecem na fase ferrítica. Pois nesta fase há um intenso trincamento, estas trincas são menores e irregulares como se observa nas figuras 4.18 e 4.19. Porém, não há indícios de corrosão localizada do tipo pites como nas amostras de aço inoxidável duplex do tipo SAF2101.

Figura 4.17: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



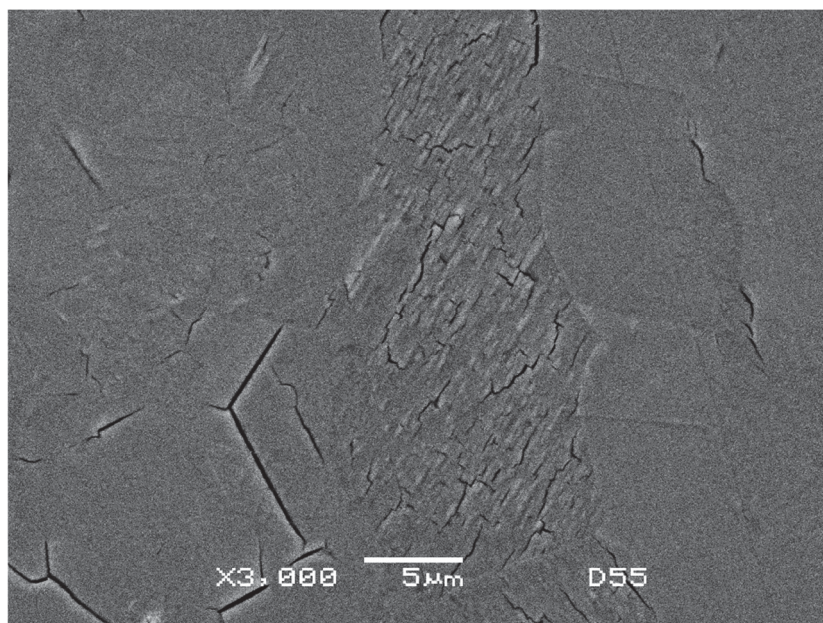
FONTE: o autor.

Figura 4.18: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

Figura 4.19: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 lixado, polido, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 3000x.



FONTE: o autor.

Um difratograma do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205, sem nitretação e sem hidrogenação, para evidenciar os picos das fases presentes neste aço é apresentado no gráfico 10. Neste gráfico apenas os picos das fases α e γ são detectados.

O gráfico 11 exibe um difratograma do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação e hidrogenado por 4h e desgaseificado por uma semana. Este gráfico evidencia os picos das fases α , γ e um pico a aproximadamente $45,96^\circ$ que segundo Michler et al (2009), Mine, Horita e Murakami (2009) e Alyousif e Nishimura (2010) é transformação da fase austenítica γ na estrutura martensítica α' . Porém, não aparece o pico a $46,18^\circ$ referente à fase σ como no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101. O fato de não se detectar o pico da fase σ explica o não surgimento de corrosão localizada do tipo pites, visto que, conforme Ezuber, El-Houd e El-Shawesh (2007) a diminuição da resistência à corrosão está relacionada à formação da fase σ . Esta resistência à corrosão também está relacionada ao fato de no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 conter 3% de molibdênio em média e no aço inoxidável

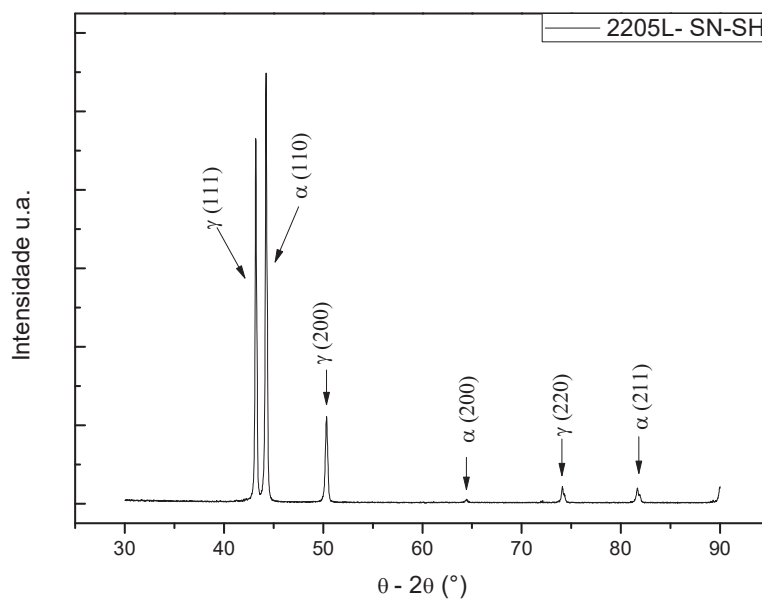
duplex do tipo SAF2101 conter 0,5% de molibdênio, ou seja, o teor de molibdênio do aço 2205 é seis vezes maior que o teor de molibdênio do aço 2101.

A transformação de fase induzida pelo hidrogênio no aço inoxidável duplex tipo SAF2205 é bem visível no gráfico 12. Visto que, neste há um comparativo do aço antes e após a hidrogenação, pois as curvas são plotadas no mesmo gráfico.

Assim como no aço inoxidável duplex tipo SAF2101, no aço inoxidável duplex tipo SAF2205 também foi realizado ensaios de difração de raios-X com 0h, 24h e sete dias de desgaseificação, para acompanhar a cinética da transformação de fase com a saída do hidrogênio. Esta situação mostrada nos gráficos 13 e 14. No gráfico 13, com 0h de desgaseificação, é possível observar que os picos estão mais alargados, provavelmente porque o hidrogênio ainda não teve tempo para sair do material. Com 24h de desgaseificação, como mostrado no gráfico 14, surge um pico a $45,94^\circ$ que pode ser considerado como pico da fase α' . Após sete dias de desgaseificação este pico fica inalterado como aparece no gráfico 15, este gráfico é idêntico ao gráfico 11.

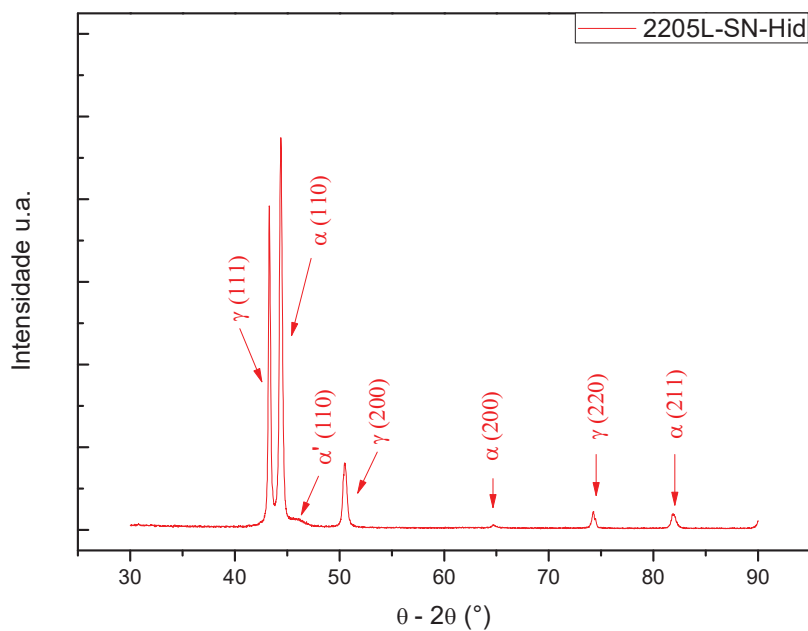
Após estes ensaios, um comparativo dos aços inoxidáveis duplex dos tipos SAF2101 e SAF2205, hidrogenados e desgaseificados por sete dias, é apresentado no gráfico 16 com uma ampliação no gráfico 17. No qual os picos das fases presentes no aço inoxidável duplex SAF2101 são mostrados na curva preta e os picos das fases presentes no aço inoxidável duplex SAF2205 na curva vermelha.

Gráfico 10: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases presentes no aço.



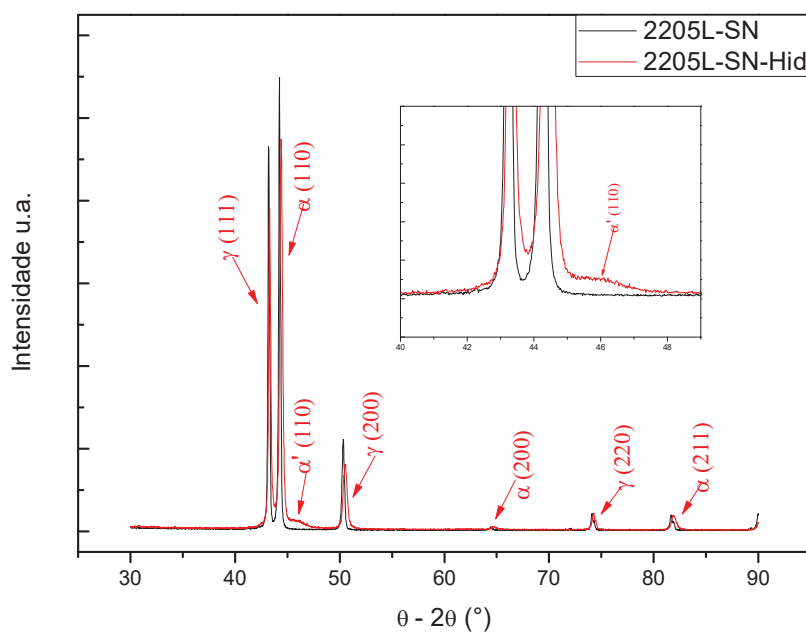
FONTE: o autor.

Gráfico 11: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



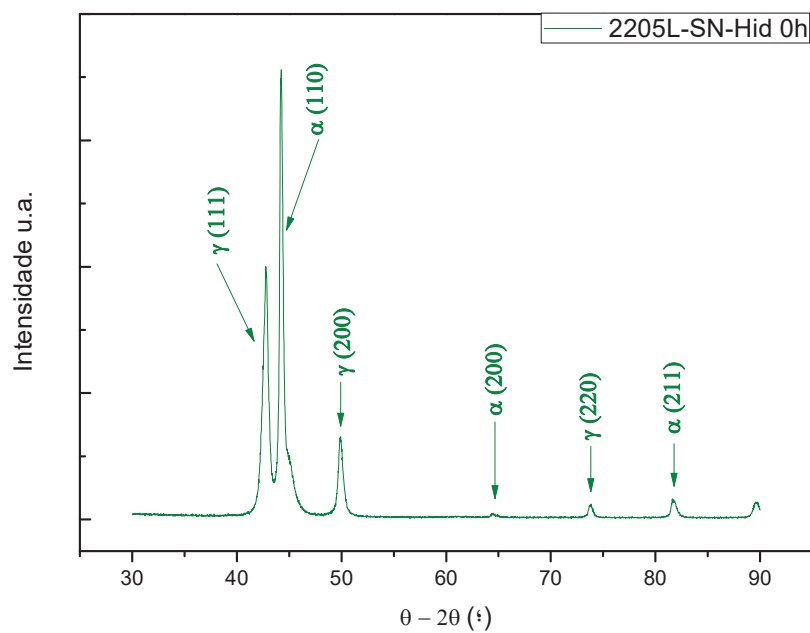
FONTE: o autor.

Gráfico 12: Difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, sem hidrogenação e hydrogenado por 4h, após sete dias de desgaseificação, evidenciando os picos das fases α , γ e α' presentes no aço.



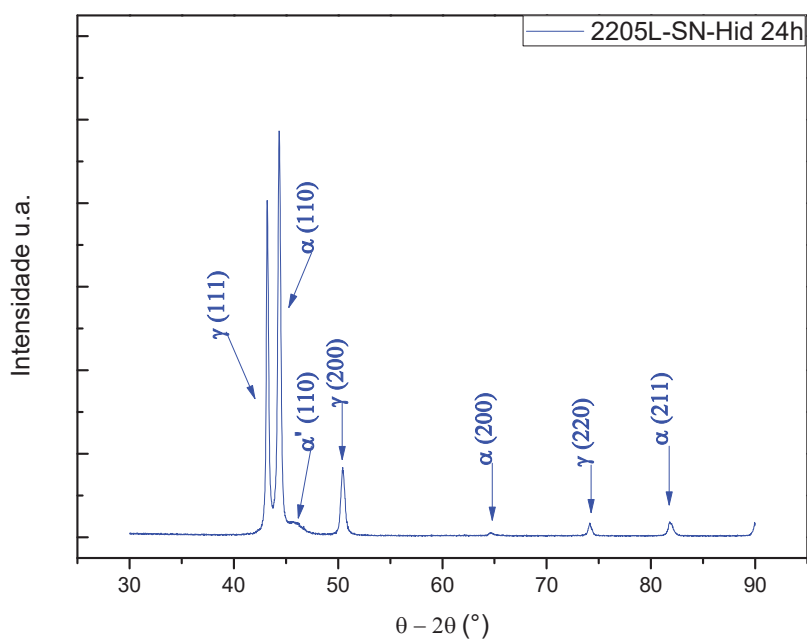
FONTE: o autor.

Gráfico 13: Difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, logo após hidrogenação de 4h (zero horas de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



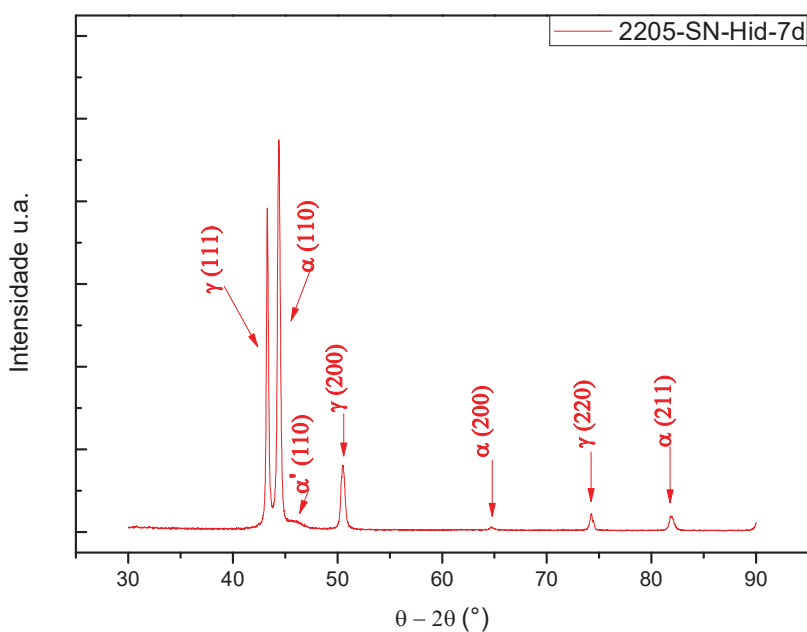
FONTE: o autor.

Gráfico 14: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (vinte e quatro horas de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço



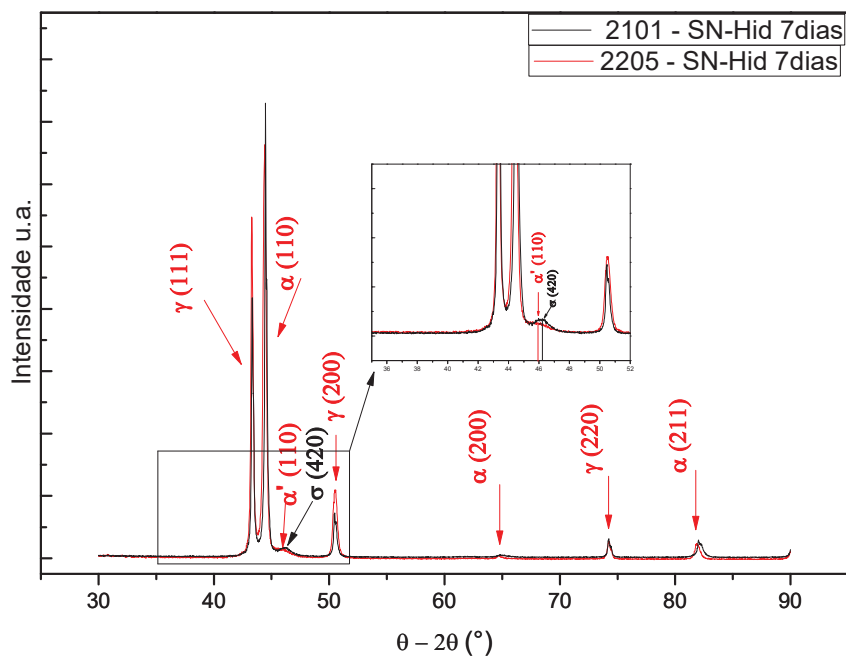
FONTE: o autor.

Gráfico 15: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



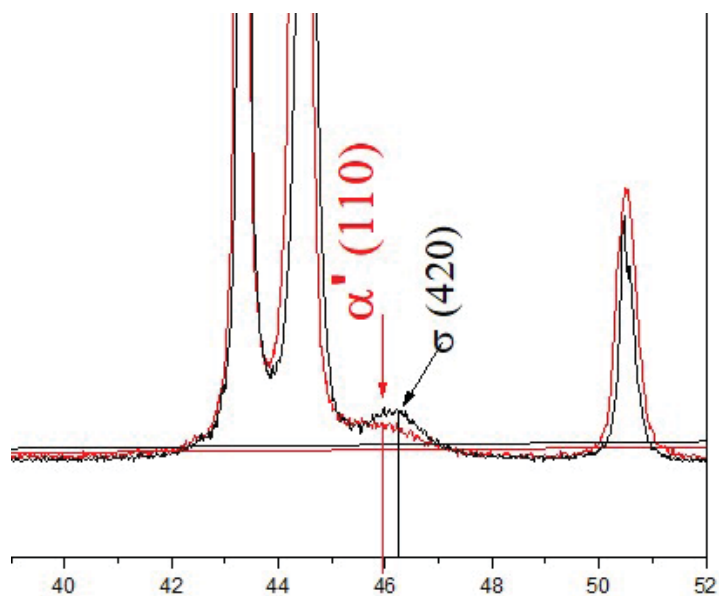
FONTE: o autor.

Gráfico 16: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex dos tipos SAF2101 e SAF2205 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes nos aços.



FONTE: o autor.

Gráfico 17: ampliação do gráfico 13 - difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex dos tipos SAF2101 e SAF2205 sem nitretação, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes nos aços.



FONTE: o autor.

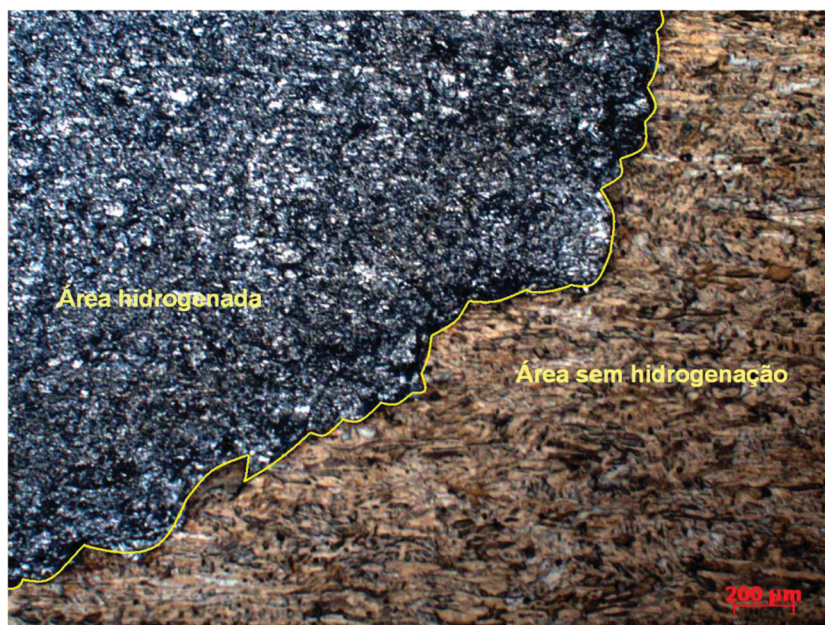
4.1.3. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101 LONGITUDINAL – NITRETADO

Em seguida iniciou-se o estudo das amostras nitretadas. Definiu-se duas temperaturas, 300 e 380°C, estas temperaturas foram escolhidas devido ao fato de que não era desejado a formação de nitretos, mas a formação de austenita expandida conhecida como γ_N ou fase-S. Visto que segundo Blawert et al (1999) e Sun (2005) com temperaturas baixas de nitretação há a formação de austenita expandida, que aumenta a dureza superficial e a resistência ao desgaste sem danos à resistência à corrosão. Para o tempo de nitretação foram escolhidos os tempos de 1h e 4h.

A micrografia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 380°C por 4h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por sete dias é mostrada na figura 4.20. Nesta imagem é possível observar que toda a camada da região nitretada depois de hidrogenada desapareceu, ou seja, com a nitretação a esta temperatura e com este tempo o aço ficou mais susceptível à corrosão. Assim, houve uma destruição da camada nitretada com a hidrogenação. Portanto, ficou definido que para este aço, a nitretação de 380°C por 4h não obteve uma boa resposta. Sendo assim, investigou-se o mesmo aço nitretado a 380°C por 1h, figura 4.21. Através desta microscopia óptica é possível notar que os danos causados pelo hidrogênio foram menores. Contudo, este resultado também não se mostrou adequado, pois se esperava uma proteção mais eficaz contra a ação do hidrogênio. Por esse motivo chegou-se à conclusão que a temperatura de 380°C para a nitretação neste aço, não era relevante perante a ação do hidrogênio. Porquanto, iniciou-se a investigação do inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 4h, figura 4.22. Nesta imagem pode-se perceber que, apesar de existirem áreas deslocadas, estas são menores do que as que apareceram na condição nitretada a 380°C por 1h. Estes deslocamentos são melhores observados nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Supõe-se que nestes pontos onde ocorreram os deslocamentos, a camada nitretada tenha sido destruída. Na imagem da figura 4.20 nota-se que não só há o deslocamento de certas regiões, como também há o aparecimento de trincas. Evidenciando a fragilização por hidrogênio nesta

condição. Com uma ampliação maior como acontece na imagem apresentada na figura 4.25, percebe-se as trincas abaixo das regiões deslocadas, sugerindo que estas se iniciem na superfície e ultrapassem a camada nitretada.

Figura 4.20: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 50x.



FONTE: o autor.

Figura 4.21: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



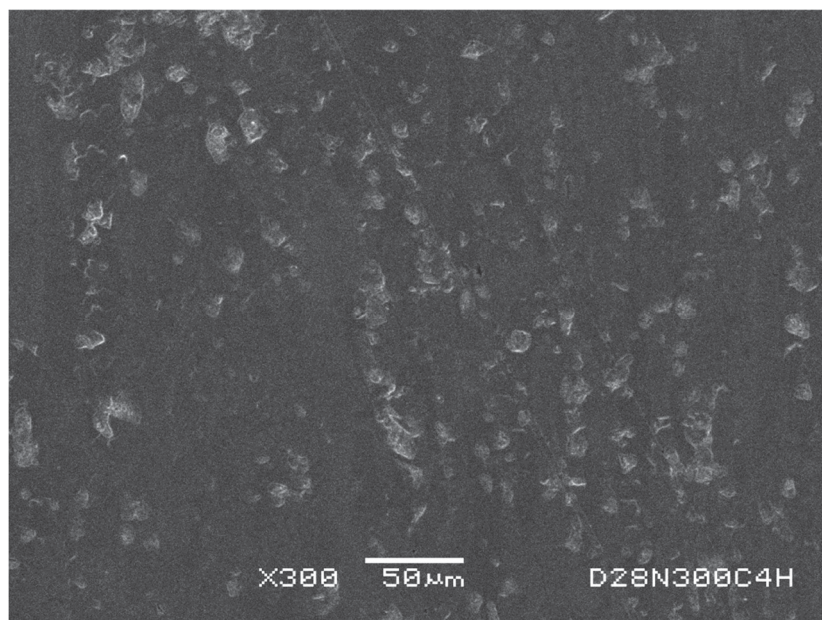
FONTE: o autor.

Figura 4.22: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



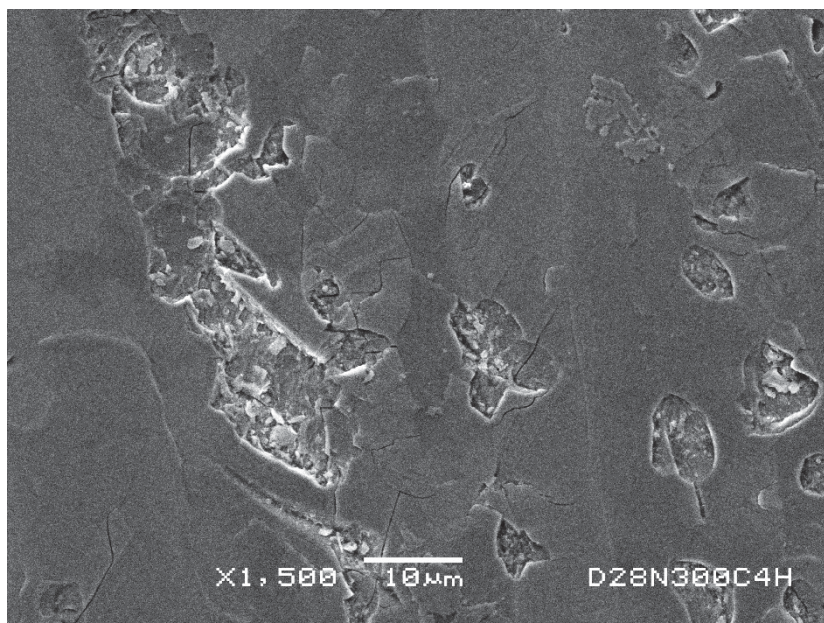
FONTE: o autor.

Figura 4.23: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



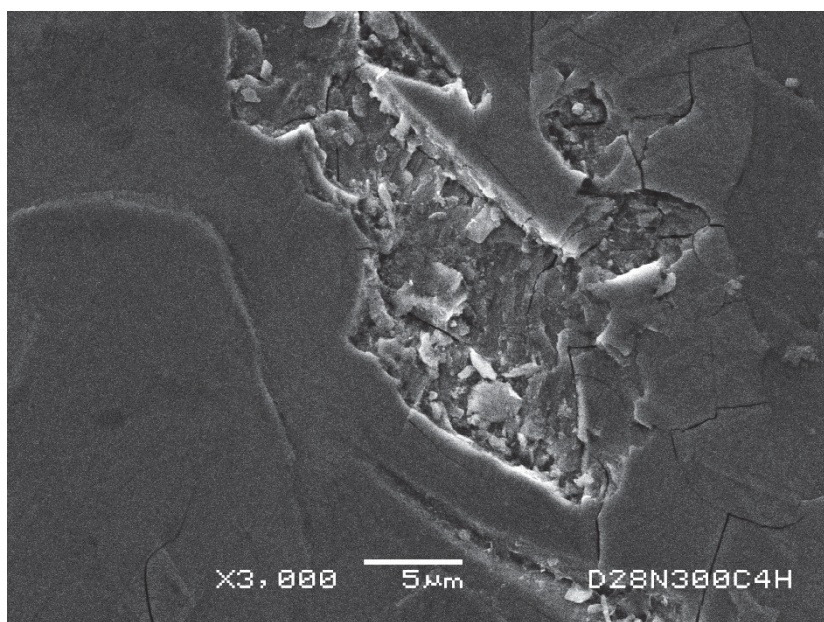
FONTE: o autor.

Figura 4.24: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

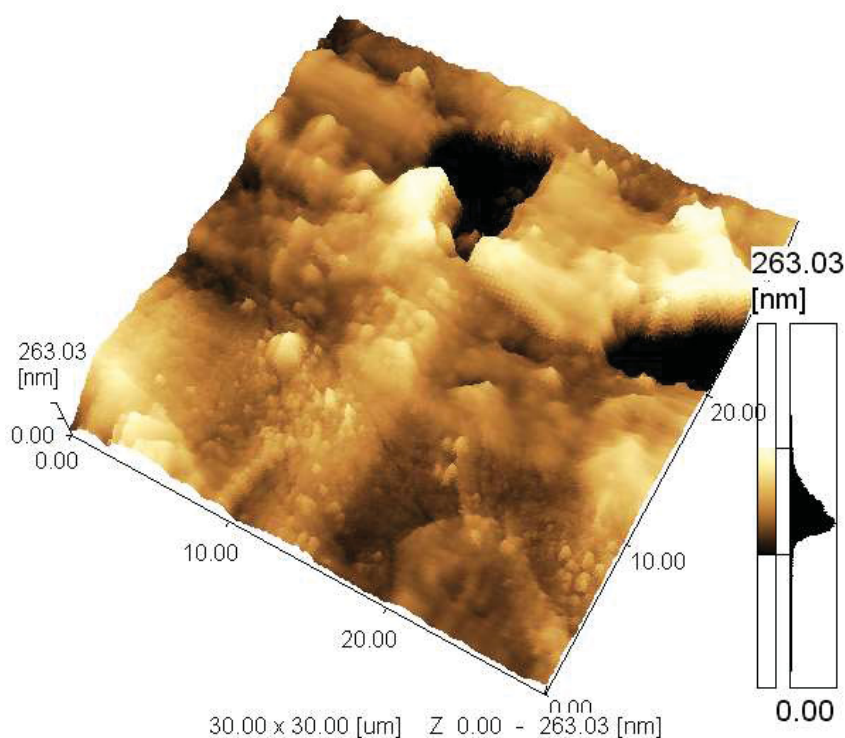
Figura 4.25: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 3000x.



FONTE: o autor.

Na figura 4.26 demonstra a profundidade do deslocamento causado pelo hidrogênio no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L nitretado por 4h a 300°C. Esta profundidade ficou em torno dos 260nm insinuando assim, que nestes deslocamentos houve uma destruição da camada nitretada.

Figura 4.26. Perfil de profundidade do deslocamento no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 4h.



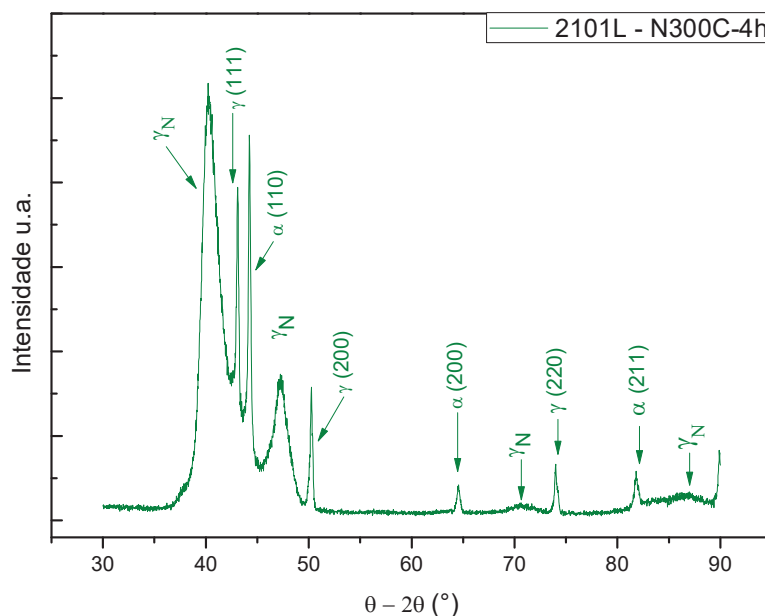
FONTE: o autor.

Seguindo com o planejamento experimental, foram realizados ensaios de difração de raios-X nas amostras de aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 4h, gráfico 18. Neste gráfico é possível observar os picos α , γ e γ_N ou fase-S conforme Blawert et al (1999) e Sun (2005). Nota-se que os picos de γ_N , ou seja, austenita expandida são mais intensos que os picos α e γ .

Após a hidrogenação de quatro horas e a desgaseificação de sete dias, um ensaio de difração de raios-X foi realizado no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por quatro horas. Neste percebe-se os picos α , γ e γ_N , assim como dois novos picos, um a aproximadamente 38° e outro a 78°,

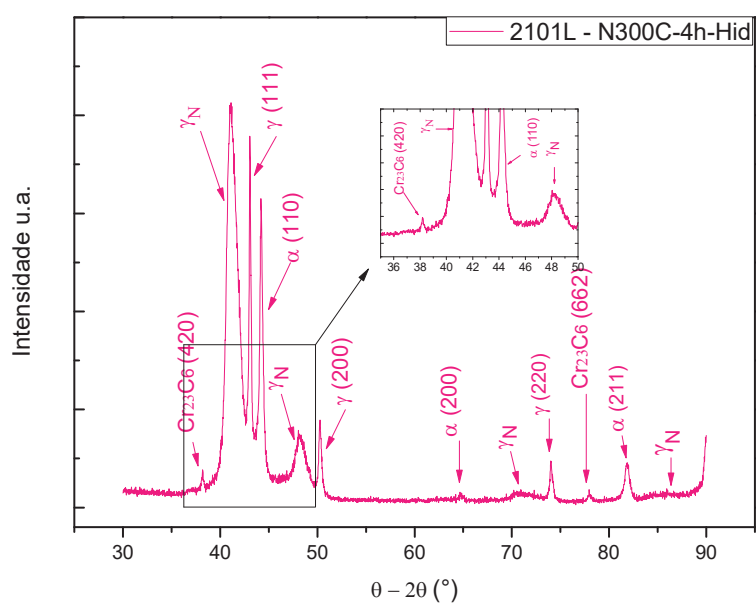
identificados como precipitados do tipo Cr_{23}C_6 por Mei e Guimarães (2004), gráfico 19. Porém, não há a formação de fase σ e nem aparece corrosão localizada do tipo pites nestas amostras.

Gráfico 18: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 19: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 4h, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

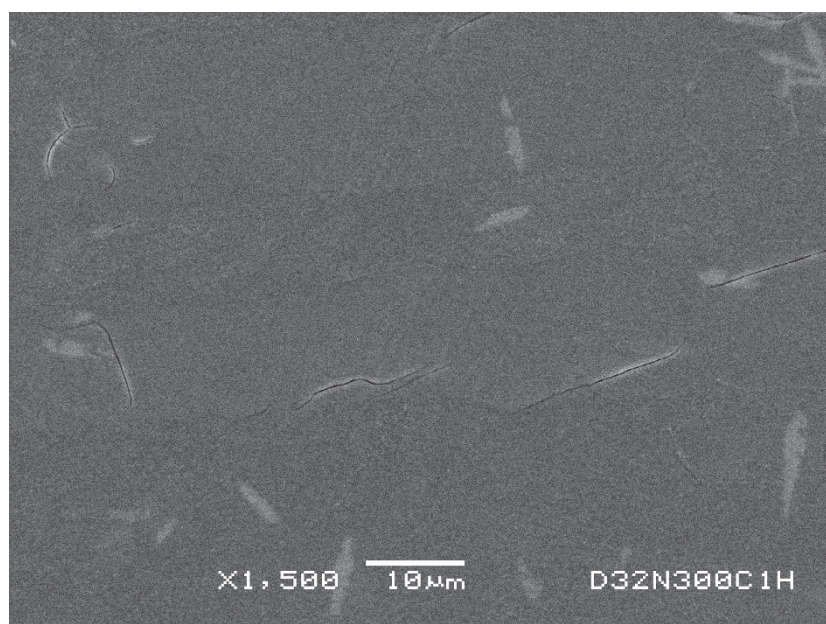
De acordo com o planejado iniciou-se as análises das amostras do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por uma hora. Na imagem do aço hidrogenado por 4h e desgaseificado por sete dias, figura 4.27, parece haver trincas, contudo, não há deslocamentos. Esta confirmação é feita através da microscopia eletrônica de varredura, ou seja, não há deslocamentos, porém, há algumas trincas na região hidrogenada, figura 4.28. Estas trincas aparecem em menor quantidade, se comparadas com o mesmo aço hidrogenado sem nitretação e quando comparadas com o aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 sem ser nitretado e hidrogenado nas mesmas condições. Este resultado é interessante visto que o aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 é muito susceptível aos efeitos deletérios do hidrogênio. Na imagem de microscopia de força atômica, figura 4.29, nota-se que profundidade é muito menor quando comparada ao mesmo aço sem nitretação e nitretado por 300°C por 4h. Pode-se dizer que a nitretação a 300°C por 1h atuou como um obstáculo à passagem do hidrogênio.

Figura 4.27: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



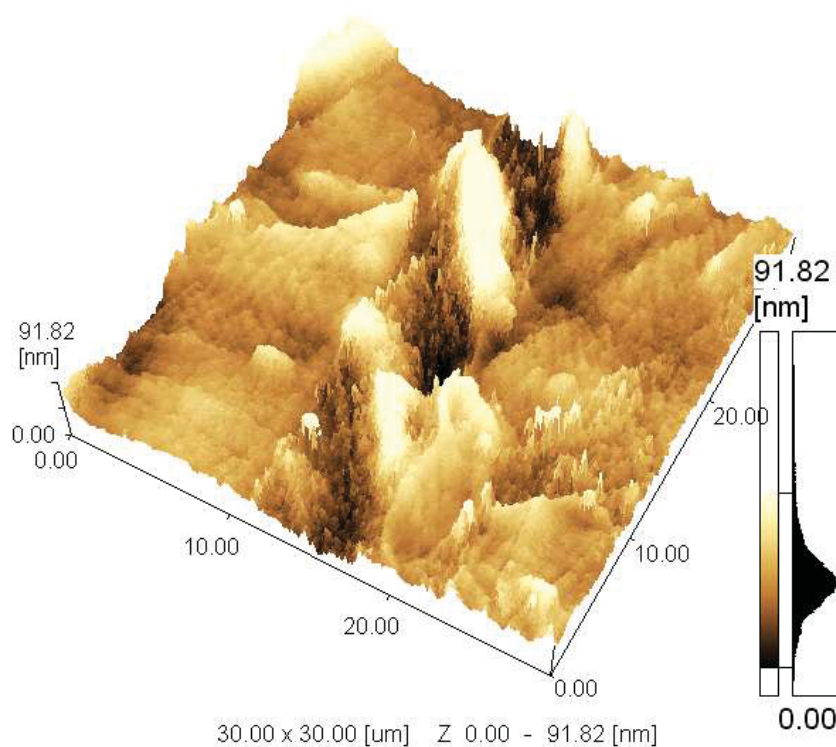
FONTE: o autor.

Figura 4.28: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

Figura 4.29. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101L hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 1h.

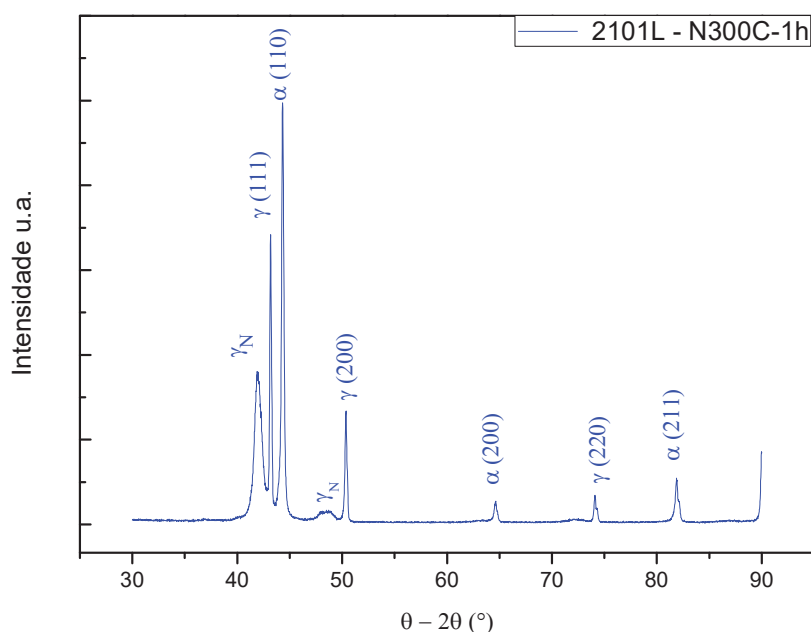


FONTE: o autor.

O gráfico 20 evidencia os picos das fases presentes no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, nitretado a 300°C por uma hora, sem hidrogenação. Neste aparecem os picos α , γ e γ_N , com intensidade menor de γ_N se comparada ao mesmo aço nitretado a 300°C por quatro horas, gráfico 21.

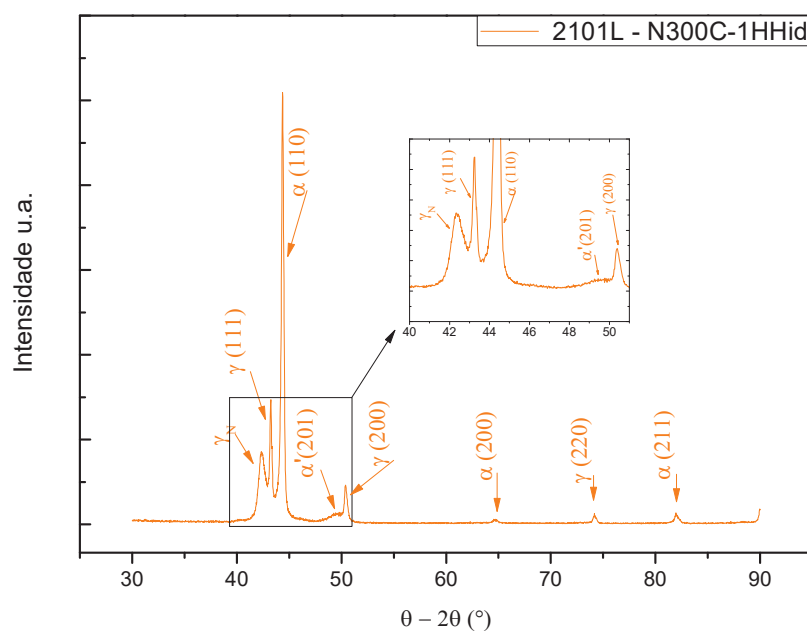
Um difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, nitretado a 300°C por uma hora, hidrogenado por 4 horas e desgaseificado por sete dias, é apresentado no gráfico 21. É possível perceber neste gráfico um pico de α' (fase martensítica), evidenciando assim, uma transformação de fase. O que justificaria o aparecimento das trincas, como as vistas na imagem de microscopia eletrônica de varredura, figura 4.28. Um comparativo dos difratogramas deste aço antes e após a hidrogenação é apresentado no gráfico 22. Neste é fácil notar a transformação de fase.

Gráfico 20: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases presentes no aço.



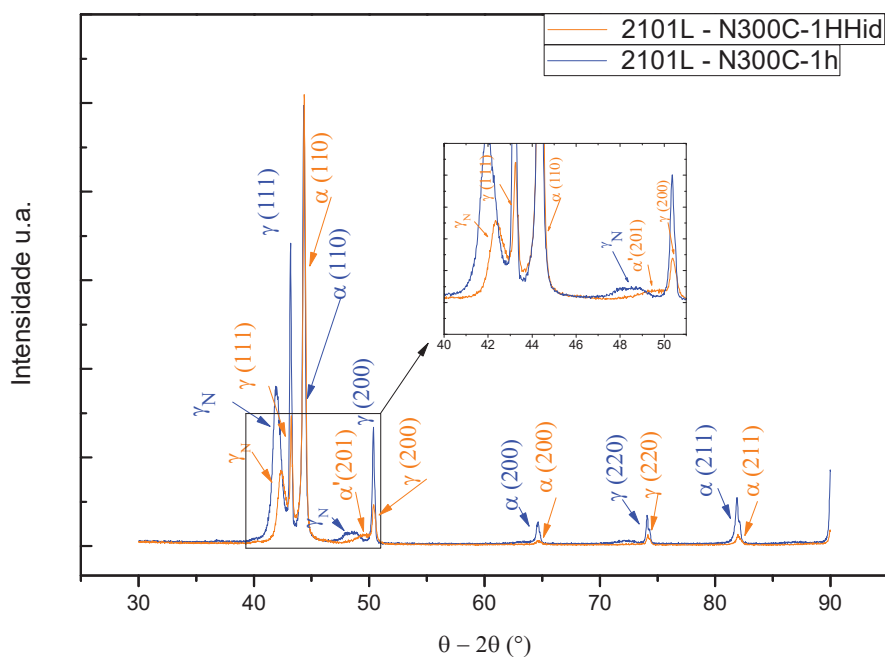
FONTE: o autor.

Gráfico 21: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 1h, após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 22: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (sete dias de desgaseificação), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e α' presentes no aço.



FONTE: o autor.

4.1.4. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2205 LONGITUDINAL - NITRETADO

Terminada esta etapa de ensaios no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, iniciaram-se os mesmos ensaios no inoxidável duplex do tipo SAF2205. Na imagem da figura 4.30 nota-se que os danos causados pelo hidrogênio são menores quando comparados com os causados no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nas mesmas condições, porém, ainda são danos consideráveis. Provando que, a nitretação a esta temperatura e este tempo não se apresentou eficiente como proteção contra a ação do hidrogênio neste aço.

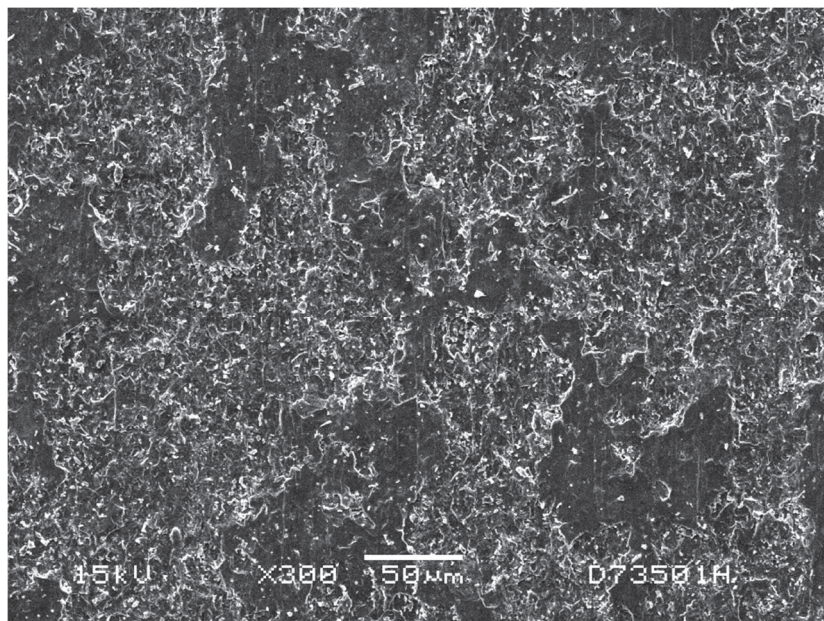
As amostras nitretadas a 380°C por uma hora do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 também não apresentaram bom desempenho para proteção deste aço perante a ação do hidrogênio. Visto nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostradas nas figuras 4.31 e 4.32. Com estes resultados, iniciaram-se os ensaios das amostras nitretadas a 300°C.

Figura 4.30: microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 4h a 380°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 50x.



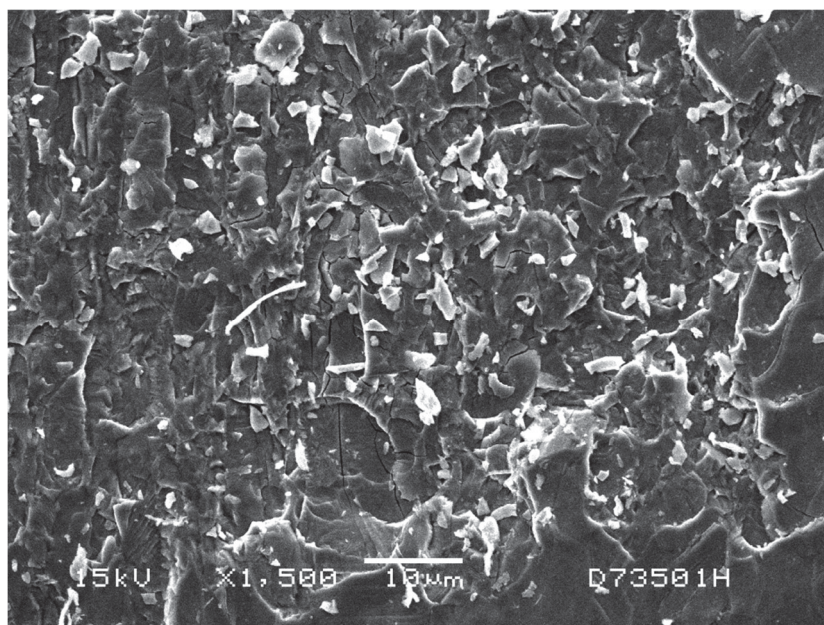
FONTE: o autor.

Figura 4.31: microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 380°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



FONTE: o autor.

Figura 4.32: imagem de microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 380°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

Através das micrografias ópticas do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por quatro horas a 300°C, hydrogenado por quatro horas e desgaseificado por sete dias, não foi possível observar os estragos gerados pela

ação do hidrogênio, figuras 4.33 e 4.34. Já nas imagens de microscopia eletrônica é possível ver um único deslocamento em toda a região hidrogenada, figuras 4.35 e 4.36. Também não nota-se nestas imagens a formação de trincas, comum neste tipo de aço quando hidrogenado. Este resultado é significativo, uma vez que, este aço também é bastante susceptível aos efeitos deletérios do hidrogênio, como mostrado nas figuras 4.18 e 4.19. Não foi possível localizar o deslocamento para a imagem de microscopia de força atômica devido as limitações do equipamento, portanto, a figura 4.37 apresenta a imagem da região hidrogenada, porém, não do deslocamento. Nota-se na imagem da figura 4.37 que a rugosidade é maior e isto se deve a nitretação de 4h, pois quanto maior o tempo maior é a entrada de nitrogênio no material deixando-o mais rugoso.

Figura 4.33: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



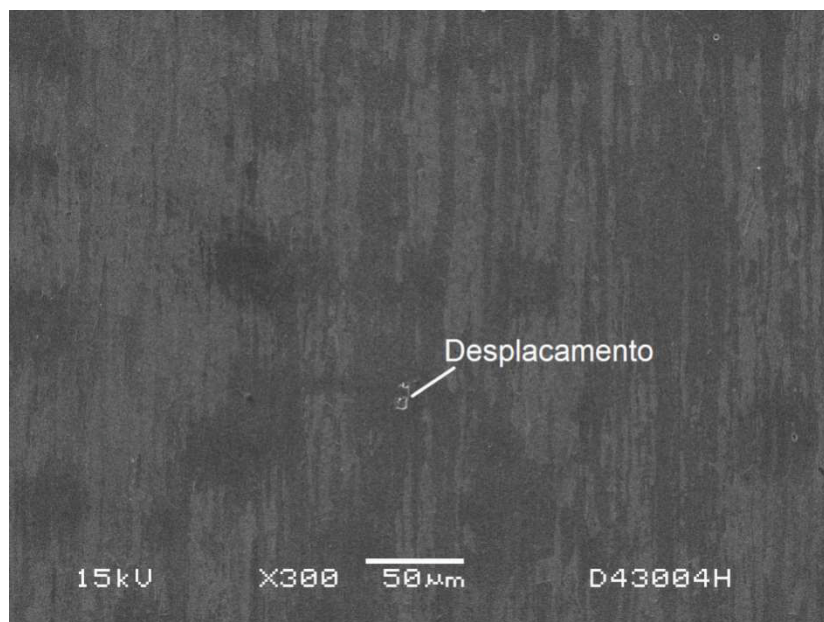
FONTE: o autor.

Figura 4.34: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



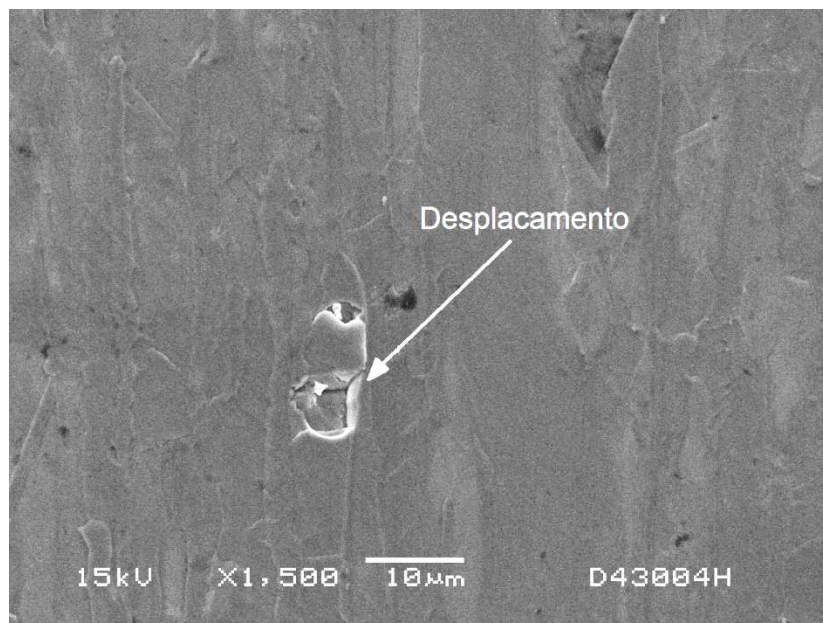
FONTE: o autor.

Figura 4.35: imagem de microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



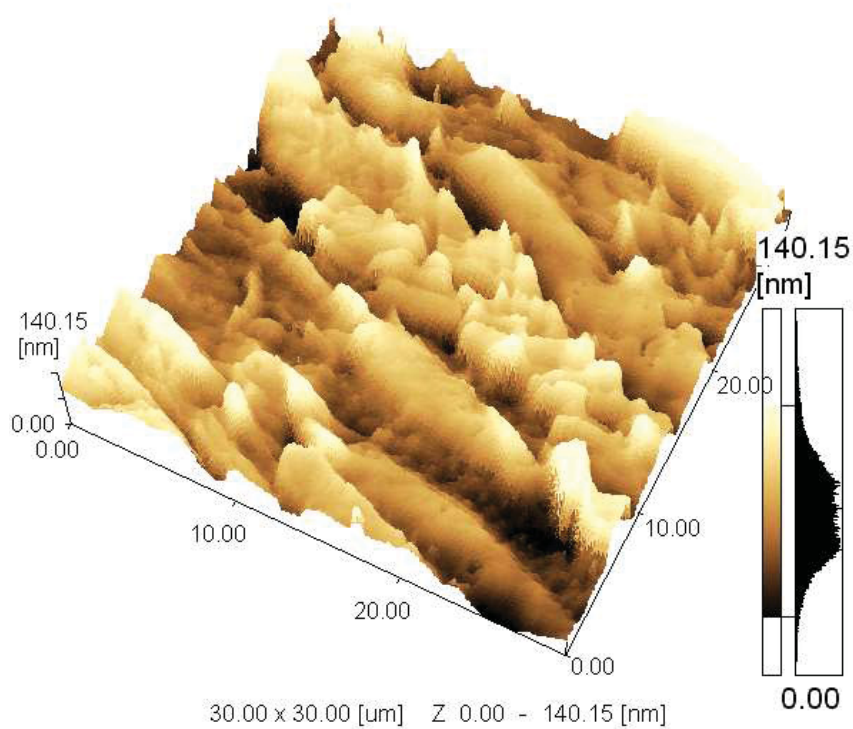
FONTE: o autor.

Figura 4.36: imagem de microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 4h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

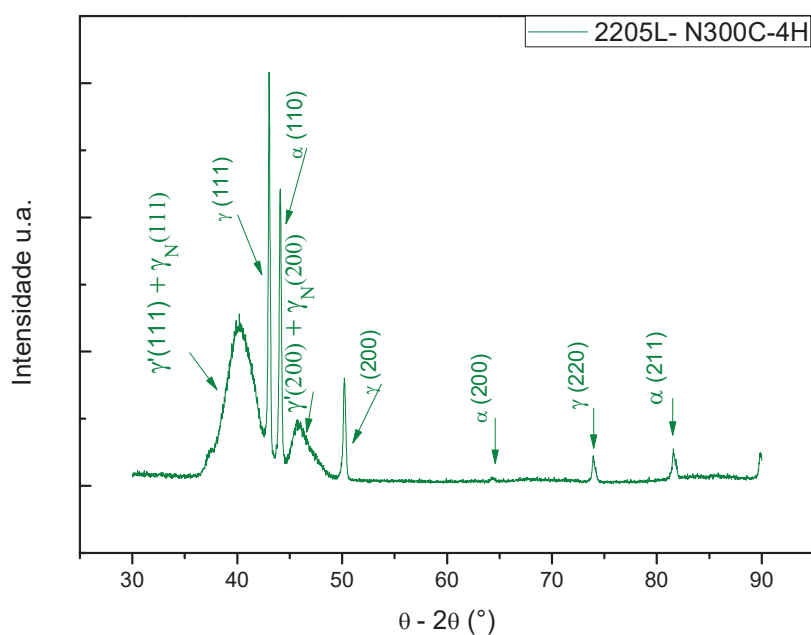
Figura 4.37. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205L hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 4h.



FONTE: o autor.

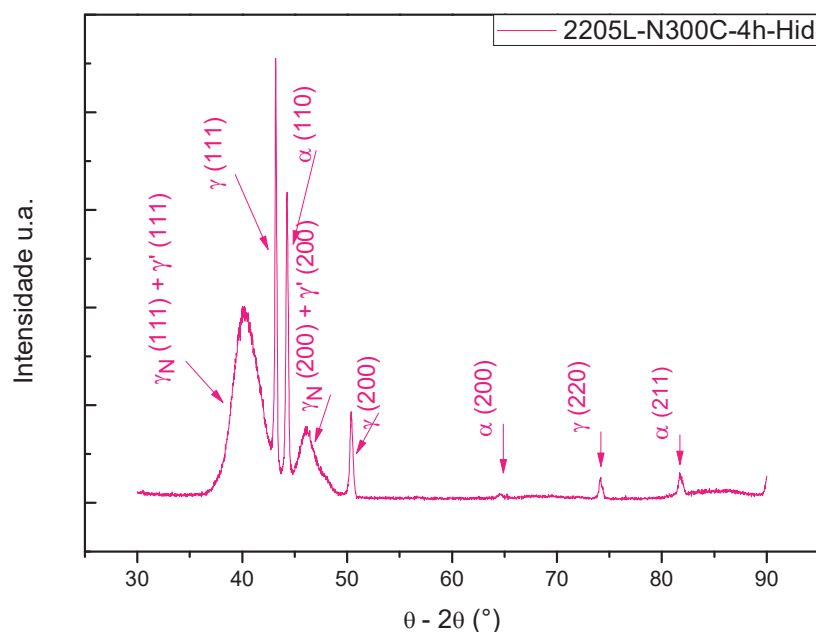
Os gráficos 23, 24 e 25 são difratogramas de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por quatro horas. O gráfico 23 refere-se a este aço nitretado sem hidrogenação, evidenciando os picos α , γ , γ_N e γ' presentes no aço. Após a hidrogenação de quatro horas e a desgaseificação de sete dias, outro difratograma foi realizado, expondo os picos das fases presentes no aço. Neste, os picos α , γ , γ_N e γ' são perceptíveis, revelando que não houve transformação de fases nestas condições, gráfico 24. Um comparativo das amostras nitretadas com e sem hidrogenação é apresentado no gráfico 25. Pode-se ver claramente através deste gráfico que não houve realmente transformação de fase no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por quatro horas a 300°C após a hidrogenação.

Gráfico 23: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e γ' presentes no aço.



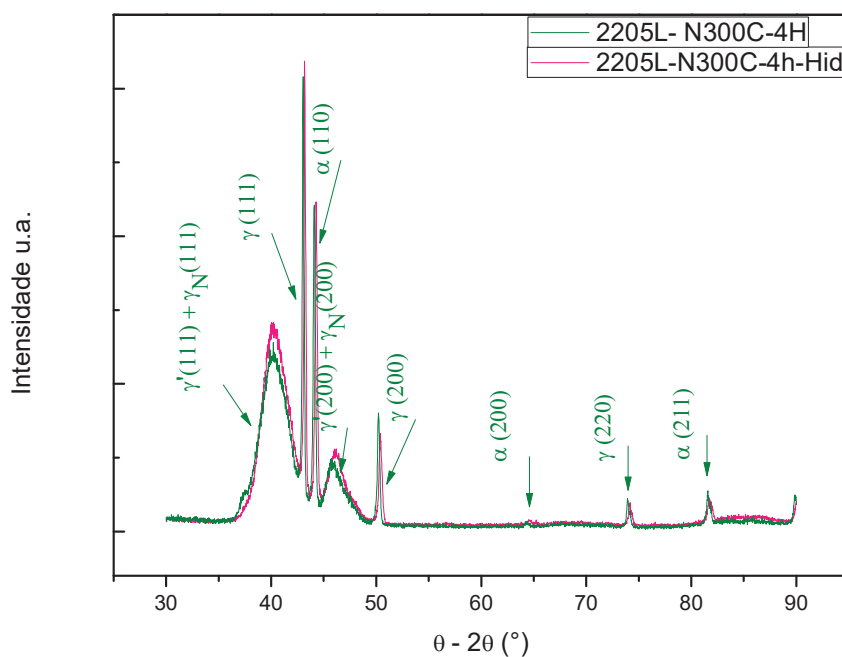
FONTE: o autor.

Gráfico 24: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 4h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e γ' presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 25: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e γ' presentes no aço.



FONTE: o autor.

Nas imagens de microscopias ópticas do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado durante uma hora a 300°C, hidrogenado por quatro horas e desgaseificado por sete dias não é possível visualizar os danos causados pela ação do hidrogênio, figuras 4.38, 4.39 e 4.40.

Entretanto, com ampliações maiores como nas micrografias eletrônicas de varredura, figuras 4.41 e 4.42, percebem-se as trincas que foram geradas devido à entrada e à saída do hidrogênio no material. Mostrando que a nitretação a essa temperatura e com esse tempo não se mostrou tão eficaz como na condição de nitretação à mesma temperatura, porém com o tempo de quatro horas. Na imagem de microscopia de força atômica, figura 4.43, nota-se que a rugosidade é menor devido o tempo de nitretação também ser menor.

Figura 4.38: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



FONTE: o autor.

Figura 4.39: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



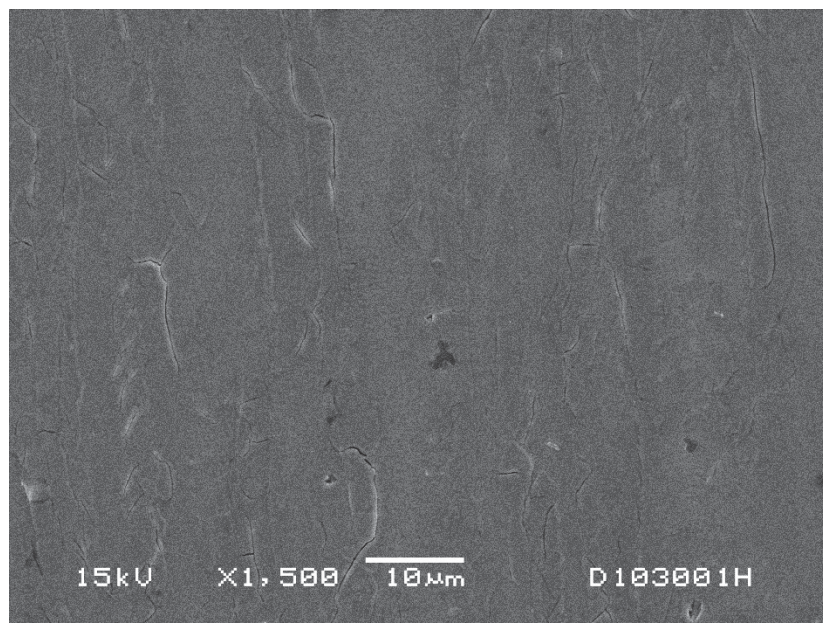
FONTE: o autor.

Figura 4.40: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 500x.



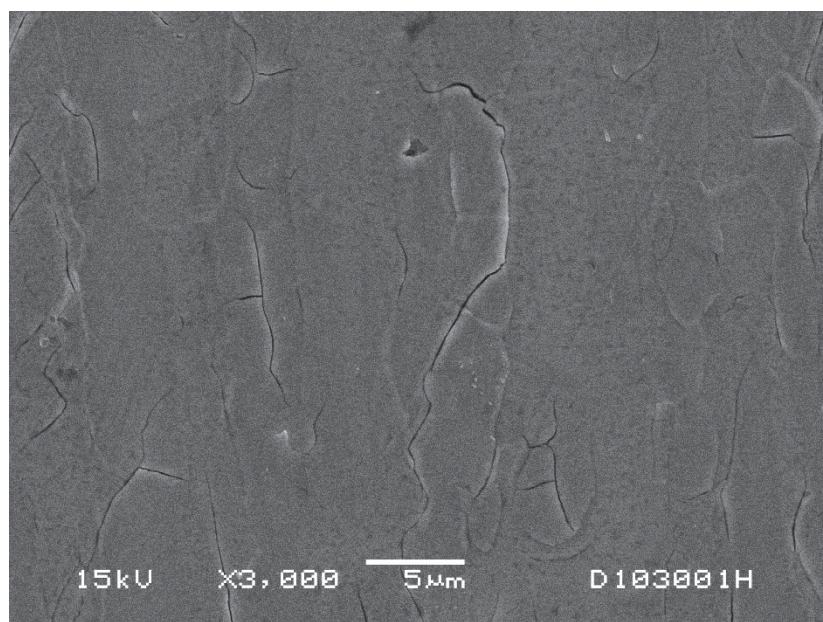
FONTE: o autor.

Figura 4.41: imagem de microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



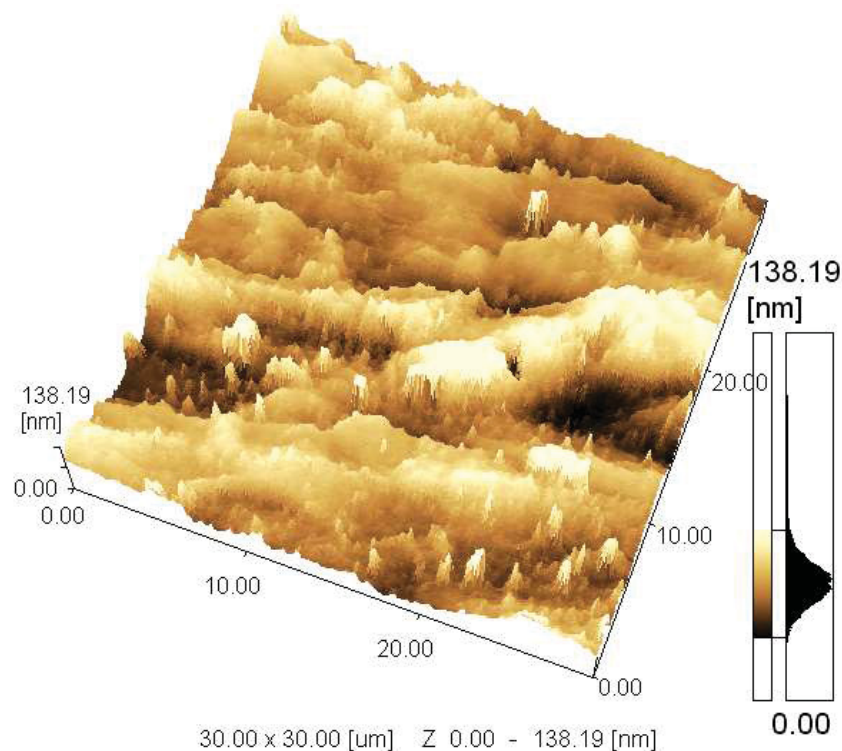
FONTE: o autor.

Figura 4.42: imagem de microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado por 1h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 3000x.



FONTE: o autor.

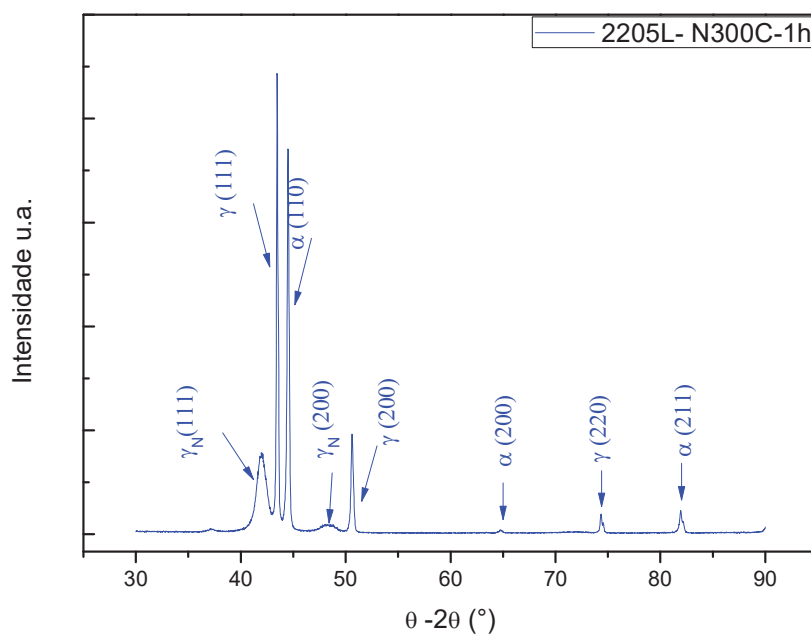
Figura 4.43. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205L hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 1h.



FONTE: o autor.

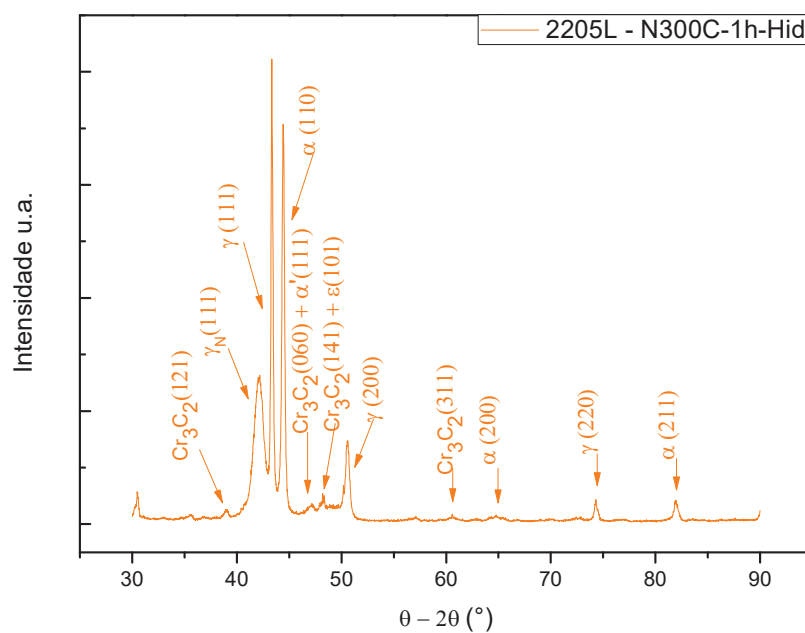
Como pode ser que as trincas tenham sido geradas também pelas transformações de fase, novamente se recorreu a difratometria de raios-X, gráficos 26, 27 e 28. O gráfico 26 é o difratograma do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por uma hora, observa-se neste as fases α , γ e γ_N . O difratograma do mesmo aço com as mesmas condições de nitretação, mas agora hidrogenado por quatro horas é apresentado no gráfico 27. Esta difratometria exibe os picos α , γ e γ_N , além de picos de carboneto de cromo (Cr_3C_2). Novamente comprovando a transformação de fase causada pelo hidrogênio. Confirmando assim, que a nitretação a temperatura de 300°C por uma hora não é obstáculo suficiente para a entrada e saída de hidrogênio do material.

Gráfico 26: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e γ' presentes no aço.



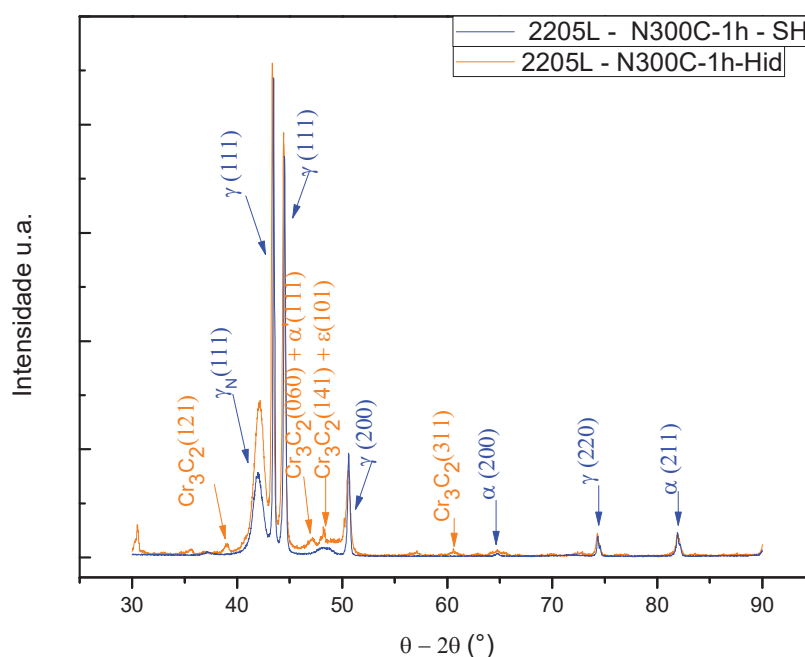
FONTE: o autor.

Gráfico 27: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 1h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N , γ' e Cr_3C_2 presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 28: difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N , γ' e Cr_3C_2 presentes no aço.



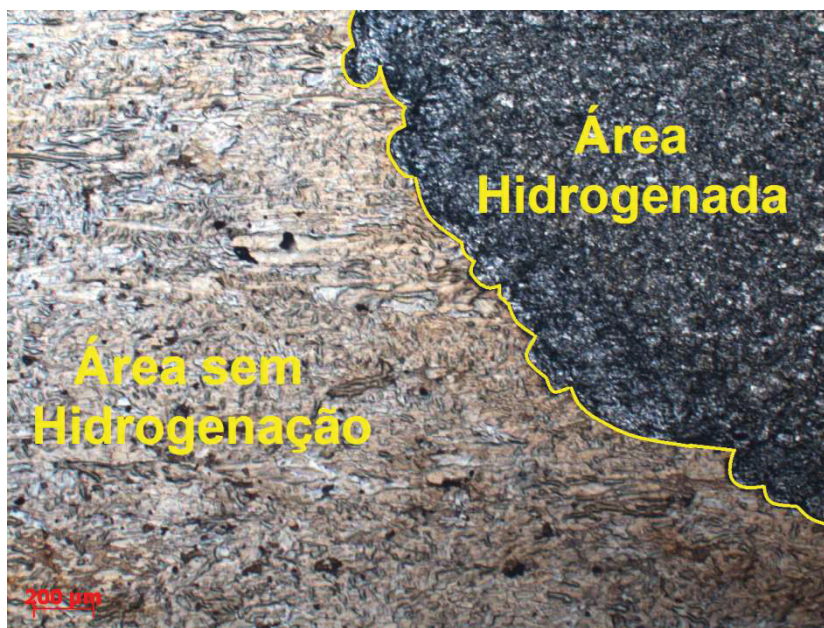
FONTE: o autor.

4.1.5. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2101 TRANSVERSAL – NITRETADO

Posteriormente, seguindo a ordem utilizada para as amostras longitudinais, ou seja, no sentido de laminação, foram feitas micrografias ópticas do aço nitretado a 380°C por 4 horas e a 380°C por 1 hora. As imagens destas micrografias são apresentadas nas figuras 4.44 e 4.45, assim como na condição longitudinal na condição transversal houve uma destruição de toda a superfície hidrogenada. Comprovando que a nitretação a esta temperatura não se mostra eficaz perante a ação do hidrogênio. Passou-se então para os ensaios nas amostras nitretadas a 300°C. A microscopia óptica do aço nitretado a 300°C por 4 horas pode ser visualizada na figura 4.46, nesta imagem é possível notar vários deslocamentos, estes são menores do que os que aparecem na condição de 380°C por 1 hora, mas ainda bastante intenso para qualificar esta condição como uma boa opção para servir como barreira para a entrada e a saída de hidrogênio do material. A figura 4.47 é a imagem de microscopia de força atômica do aço

inoxidável duplex do tipo SAF2101T nitretado a 300°C por 4 horas, hidrogenado e desgaseificado, demonstrando a profundidade do deslocamento que foi da ordem de um micron.

Figura 4.44: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 50x.



FONTE: o autor.

Figura 4.45: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



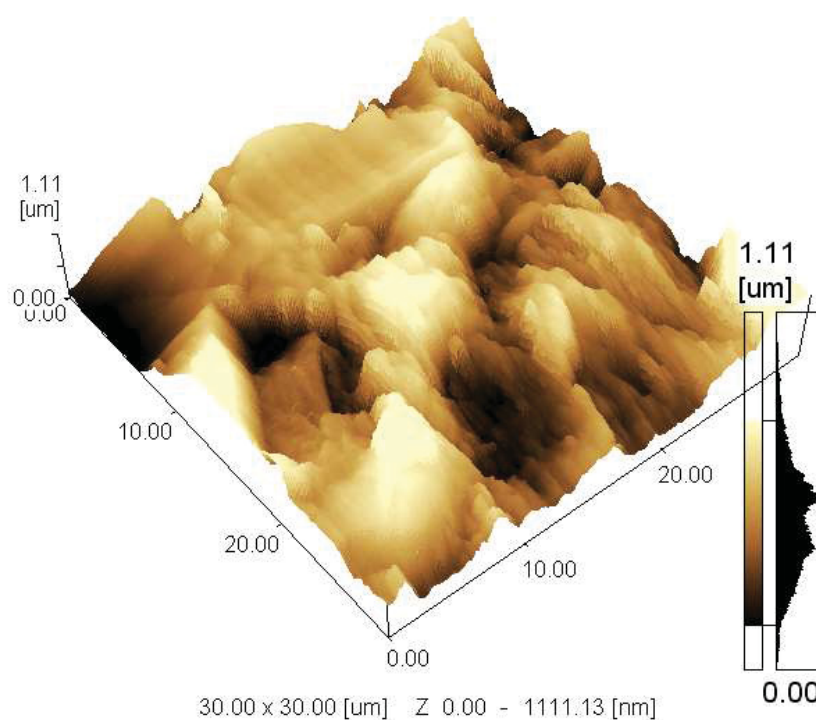
FONTE: o autor.

Figura 4.46: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



FONTE: o autor.

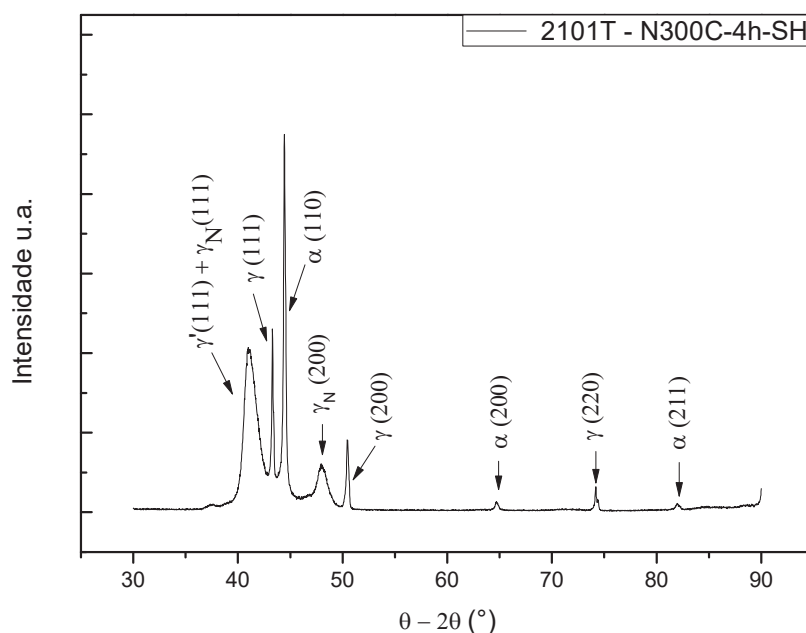
Figura 4.47. Perfil de profundidade do deslocamento no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101Thidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 4h.



FONTE: o autor.

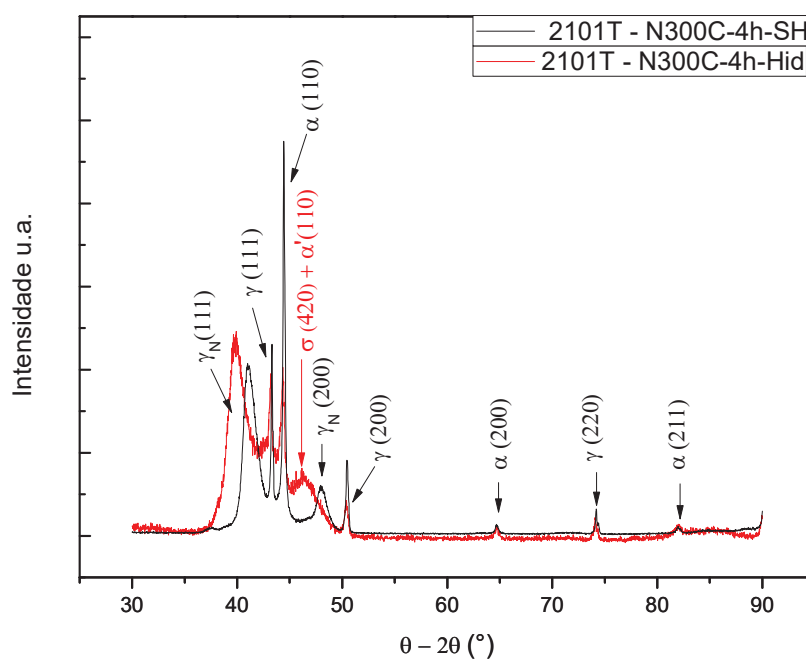
Utilizou-se a difratometria de raios-X para verificar, antes e após a hidrogenação, as fases presentes nestas amostras, gráficos 29 e 30. O gráfico 29 evidenciando os picos das fases γ , α , γ' e γ_N presentes antes da hidrogenação no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T nitretado a 300°C por 4 horas e o gráfico 30 do aço nas mesmas condições demonstrando os picos das fases α , γ , γ' , γ_N , α' e σ presentes após hidrogenação e desgaseificação. No gráfico 30 é possível ver claramente a transformação de fase ocorrida no aço devido à entrada e a saída de hidrogênio no aço, pois passam a existir os picos α' e σ , referentes às fases martensítica e sigma respectivamente. O gráfico 31 é um comparativo entre os difratogramas expostos nos gráficos 29 e 30. Os difratogramas acordam com as micrografias ópticas.

Gráfico 29: Difratograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases γ , α , γ' e γ_N presentes no aço.



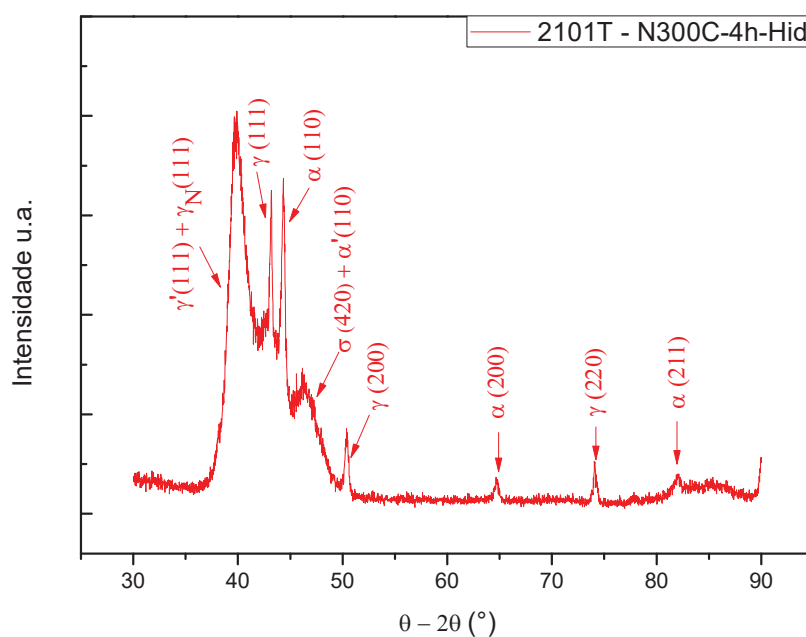
FONTE: o autor.

Gráfico 30: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 4h, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ , γ' , γ_N , α' e σ presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 31: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T nitretado a 300°C por 4h, sem hydrogenar e após hydrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N , γ' , α' e σ presentes no aço.



FONTE: o autor.

As figuras 4.49 e 4.50 são imagens de microscopia óptica do aço nitretado por 1 hora a 300°C, pode-se observar nestas imagens as trincas superficiais típicas da fragilização por hidrogênio, mas não é possível visualizar deslocamentos e pites. Não foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura destas amostras devido ao microscópio eletrônico não estar funcionando. A imagem de microscopia de força atômica é apresentada na figura 4.51, nesta é possível notar que a profundidade da trinca é da ordem de 65 nm.

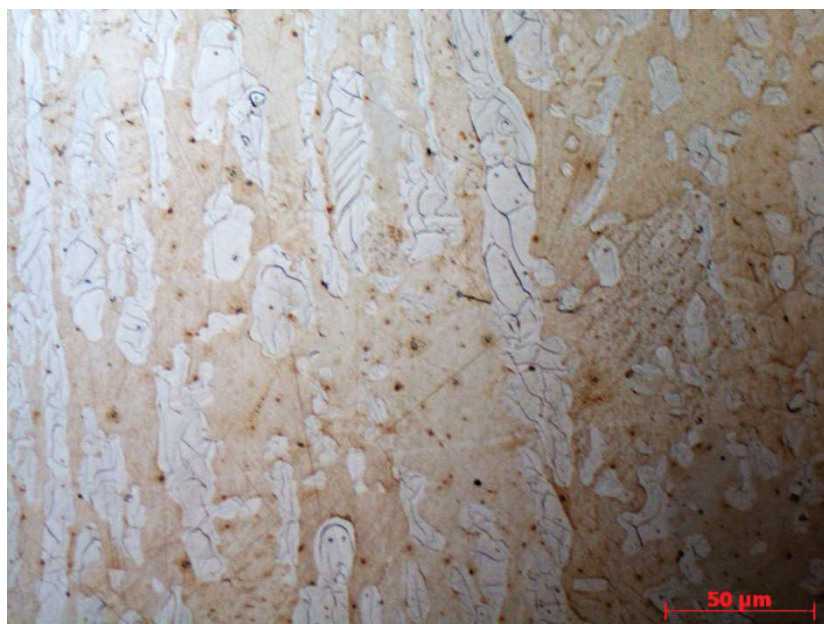
Os difratogramas de raios-X, do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T nitretado a 300°C por 1 hora, são mostrados nos gráficos 32, 33 e 34. O gráfico 28 apresenta os picos das fases γ , α e γ_N presentes no aço antes da hidrogenação. Após a hidrogenação do aço surge o pico da fase α' além dos picos das fases α , γ e γ_N , gráfico 33. O que pode justificar o aparecimento das trincas superficiais que aparecem na imagem de microscopia óptica da figura 4.49. O gráfico 34 é um comparativo do aço nitretado antes e após a hidrogenação, evidenciando a transformação de fase martensítica que ocorreu no processo de hidrogenação e desgaseificação do aço.

Figura 4.49: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 100x.



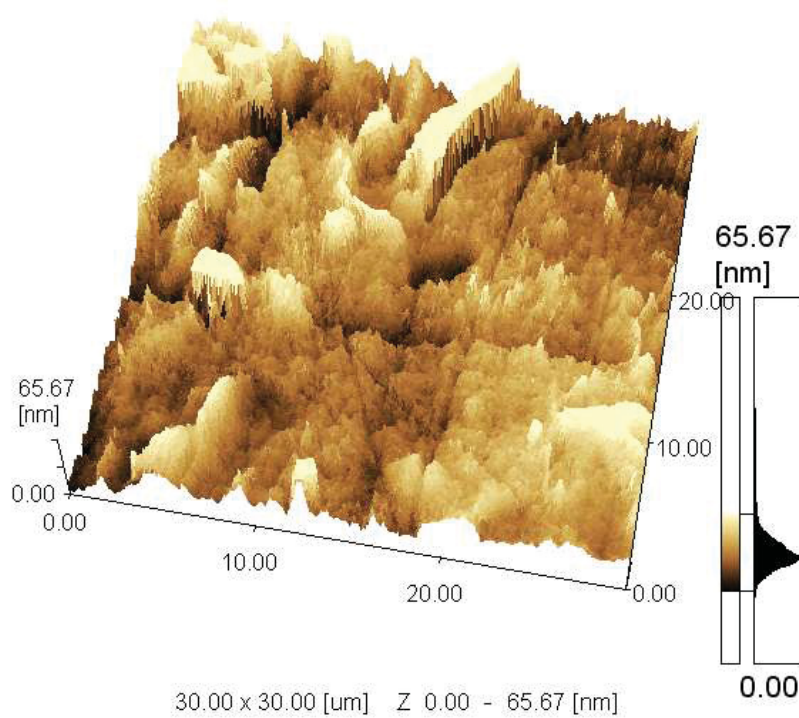
FONTE: o autor.

Figura 4.50: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 500x.



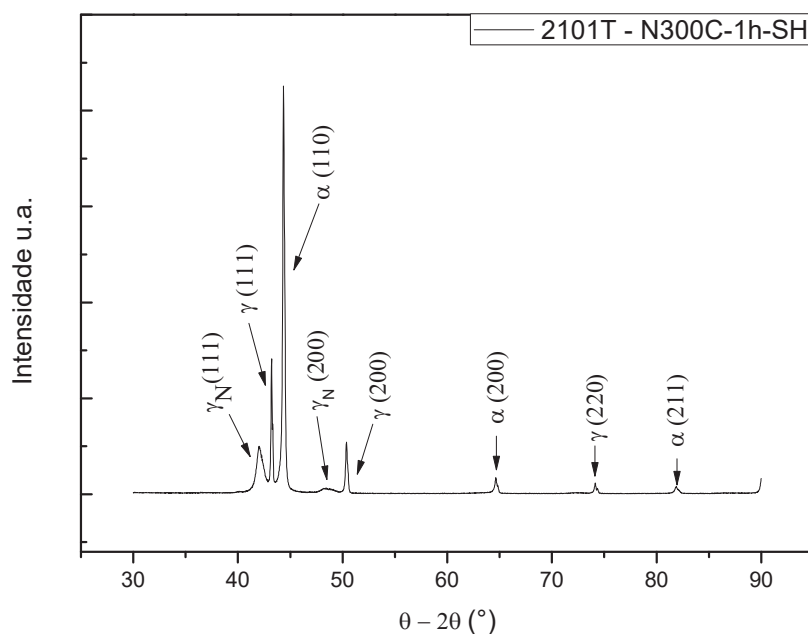
FONTE: o autor.

Figura 4.51. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 1h.



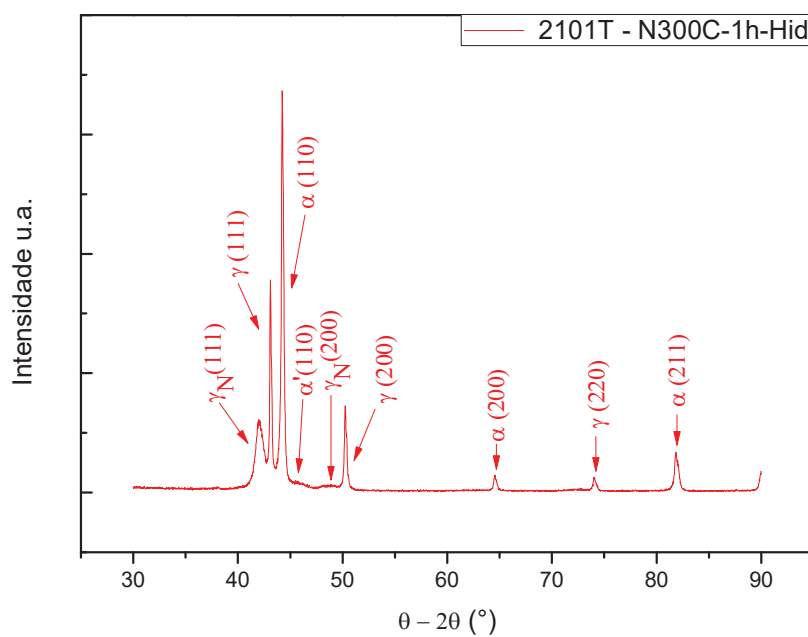
FONTE: o autor.

Gráfico 32: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases γ , α e γ_N presentes no aço.



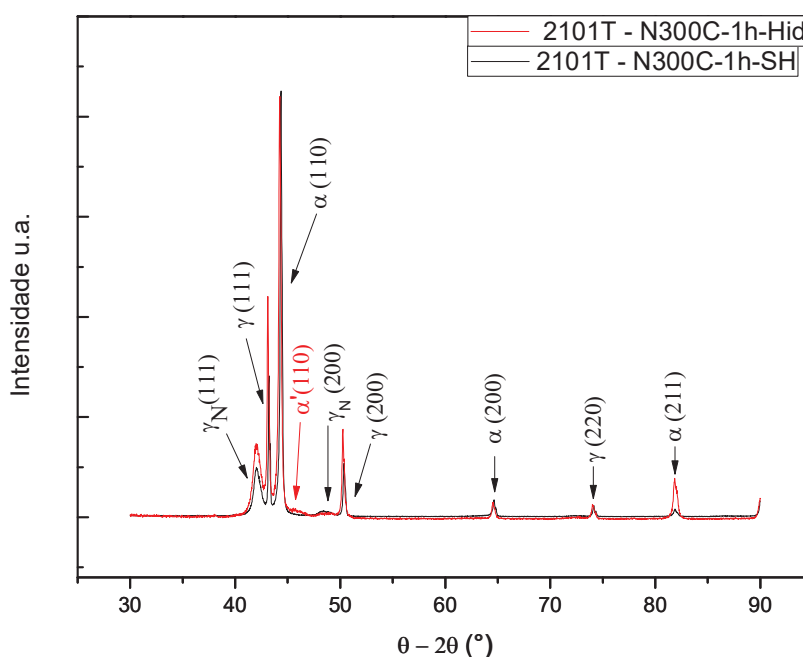
FONTE: o autor.

Gráfico 33: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 1h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e α' presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 34: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101T nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e α' presentes no aço.



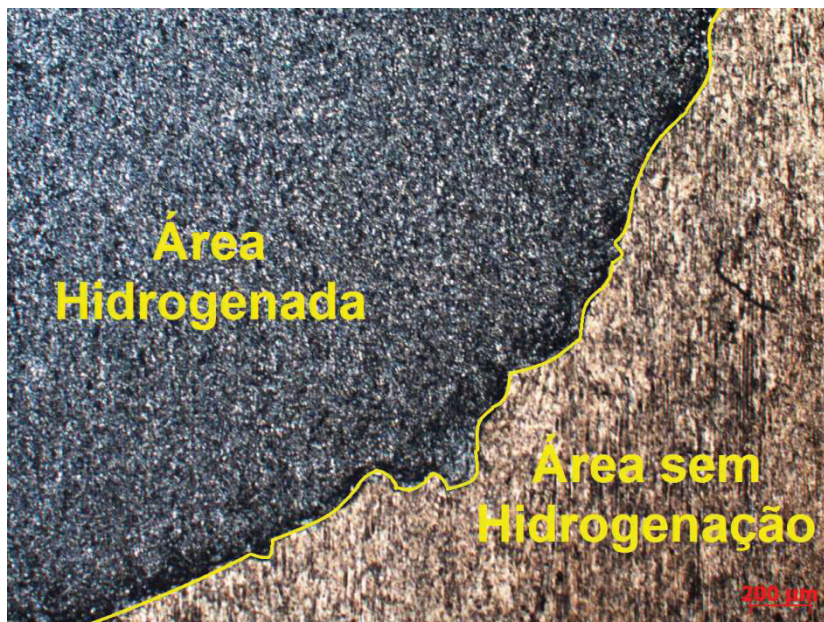
FONTE: o autor.

4.1.6. AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF2201TRANSVERSAL – NITRETADO

A figura 4.52 é a imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4 horas a 380°C, hidrogenado por 4 horas e desgaseificado por 7 dias. Nesta nota-se a destruição da camada nitretada. A imagem de microscopia eletrônica de varredura deste aço nitretado por 1 hora a 380°C é apresentada na figura 4.53 e assim como neste aço no sentido longitudinal a temperatura 380°C para a nitretação não se mostrou eficaz. Desta forma iniciaram-se os ensaios neste aço nitretado a 300°C por 4 horas. As micrografias ópticas desta condição são apresentadas nas figuras 4.54 e 4.55, pode-se observar nestas imagens apenas alguns deslocamentos, contudo, não é possível notar trincas superficiais. As figuras 4.56 e 4.57 são imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde se observa os deslocamentos, porém não há a formação de intenso trincamento. A figura 4.58 é a imagem de

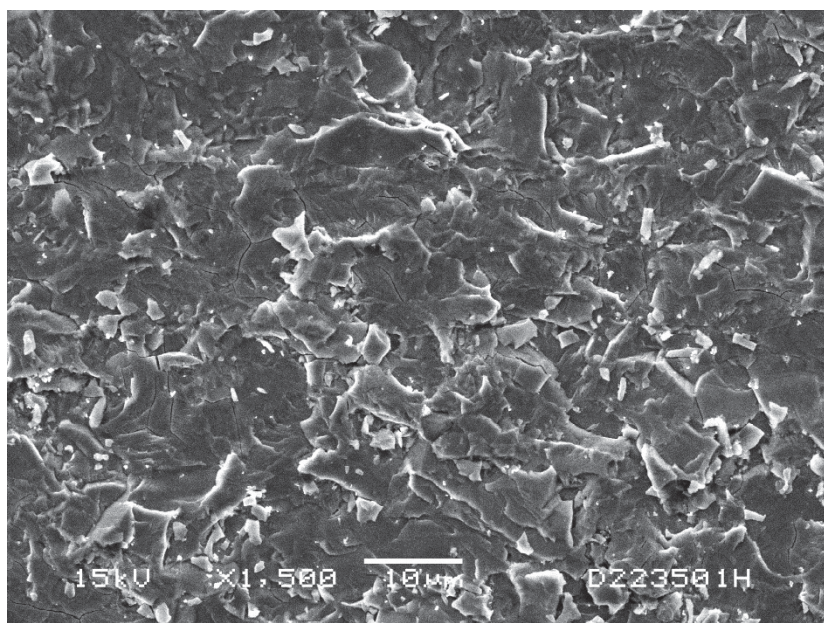
microscopia de força atômica comprovando que a profundidade dos deslocamentos é aproximadamente 191 nm.

Figura 4.52: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 50x.



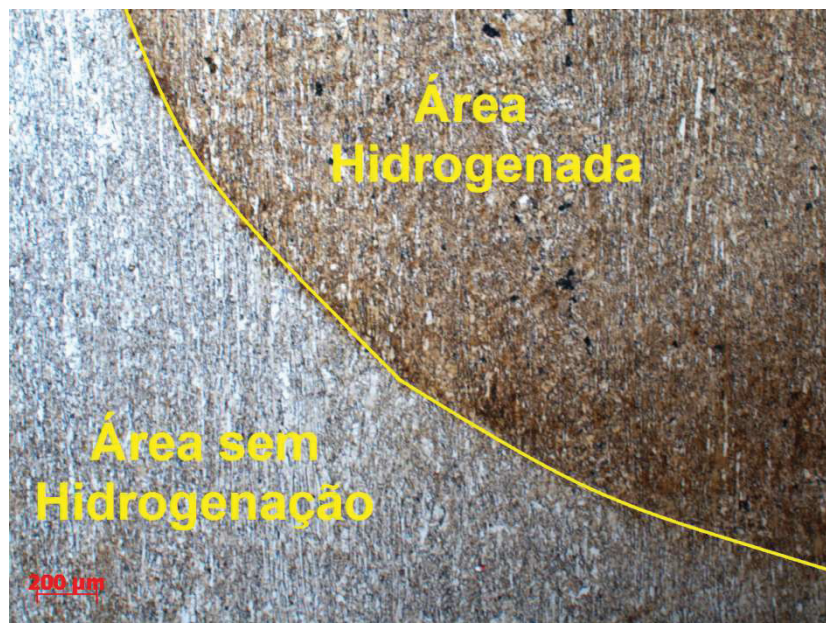
FONTE: o autor.

Figura 4.53: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1h a 380°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

Figura 4.54: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 50x.



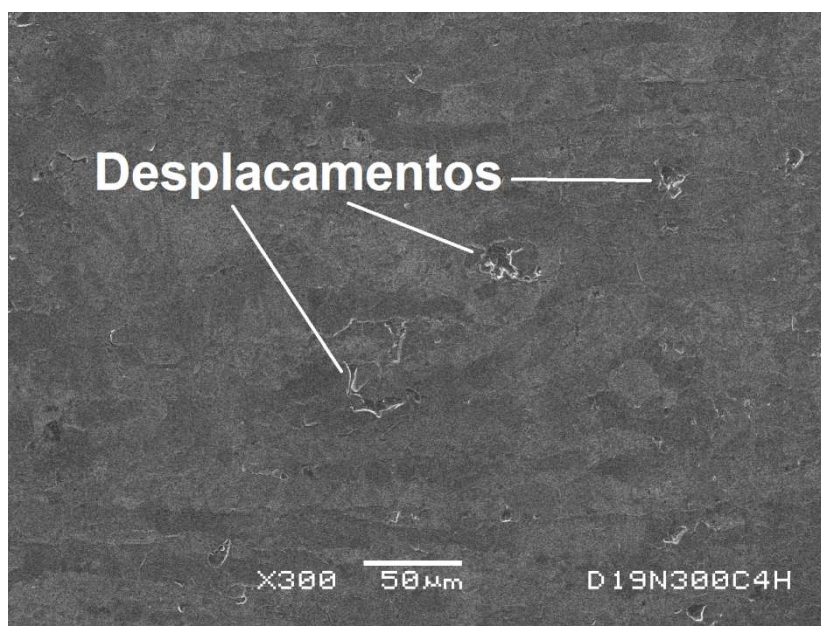
FONTE: o autor.

Figura 4.55: imagem de microscopia óptica do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 200x.



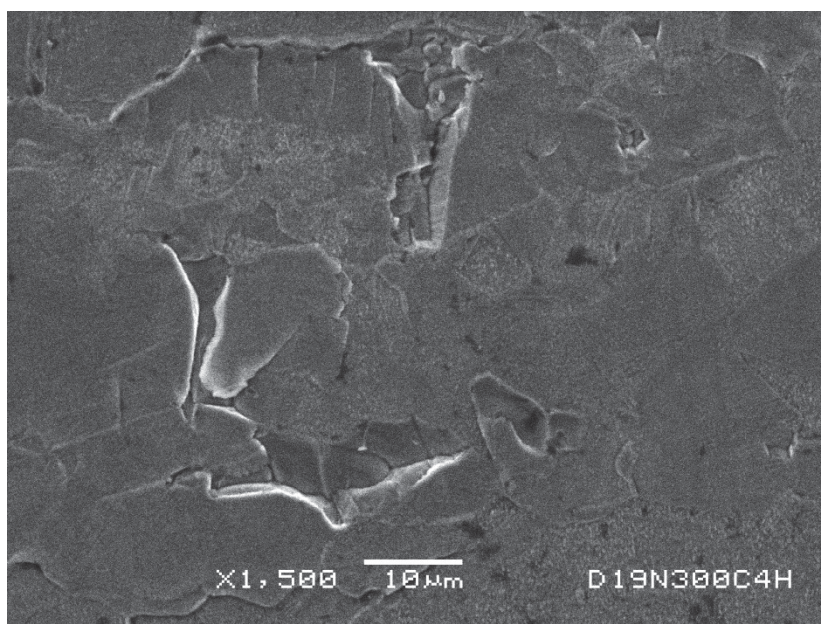
FONTE: o autor.

Figura 4.56: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



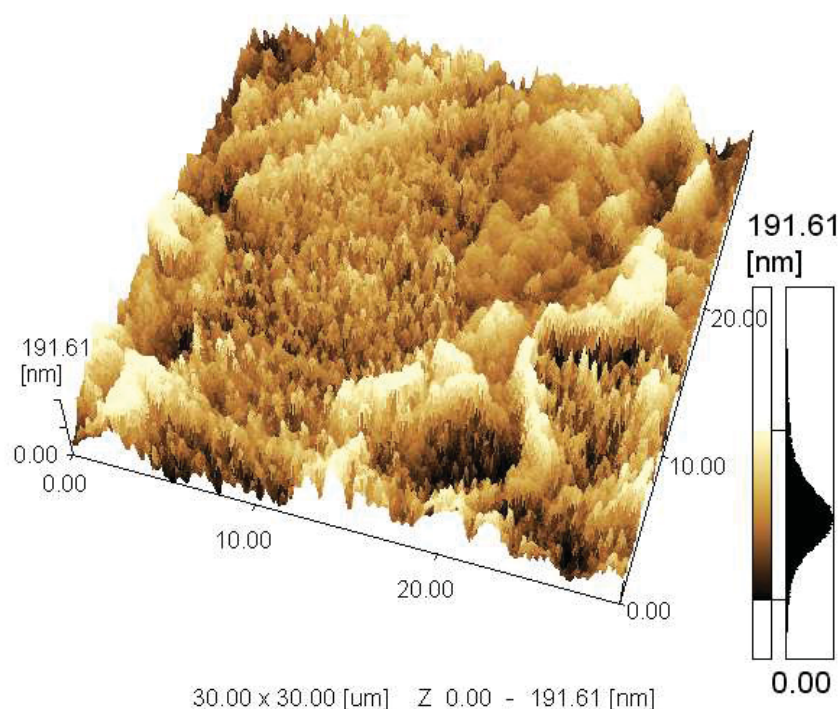
FONTE: o autor.

Figura 4.57: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 4h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



FONTE: o autor.

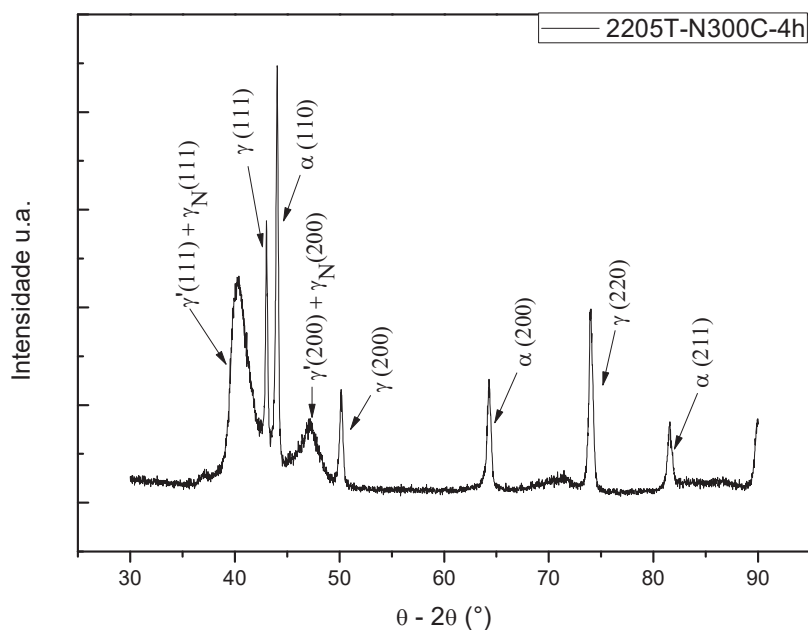
Figura 4.58. Perfil de profundidade do deslocamento no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 4h.



FONTE: o autor.

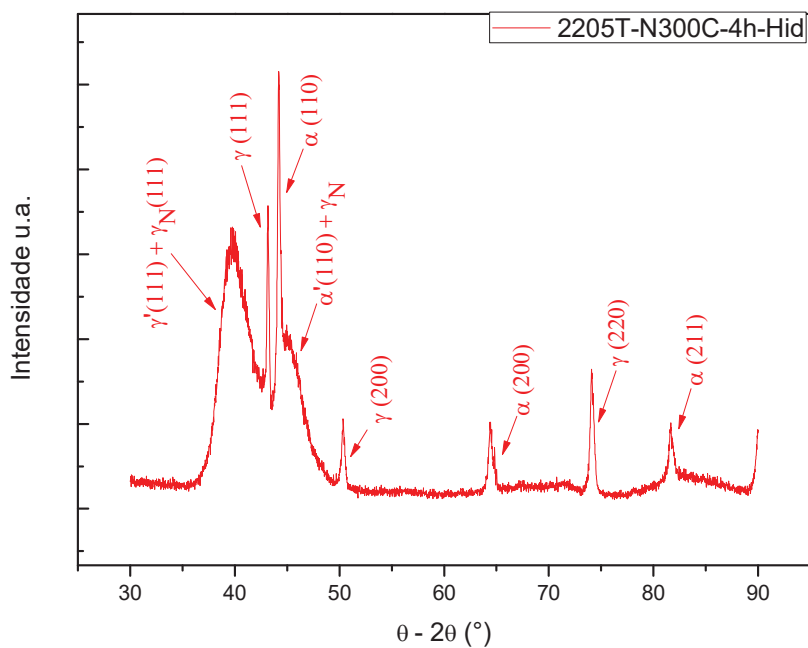
As difratometrias de raios-X são apresentadas nos gráficos 35, 36 e 37. Sendo que, no gráfico 35 é do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado a 300°C por 4 horas sem hidrogenação. O gráfico 36 é do aço nitretado por 4 horas a 300°C, hydrogenado por 4 horas e desgaseificado por 7 dias, neste é visível a transformação de fase do aço devido à entrada e à saída de hidrogênio do material. No gráfico 37 com as duas difratometrias plotadas é possível melhor visualização desta transformação. Esta transformação é muito interessante visto que, nas mesmas condições do aço longitudinal não houve transformação de fase. Provando assim, a diferença entre longitudinal, ou seja no sentido de laminação e o transversal, isto é no sentido transversal ao de laminação.

Gráfico 35: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N e γ' presentes no aço.



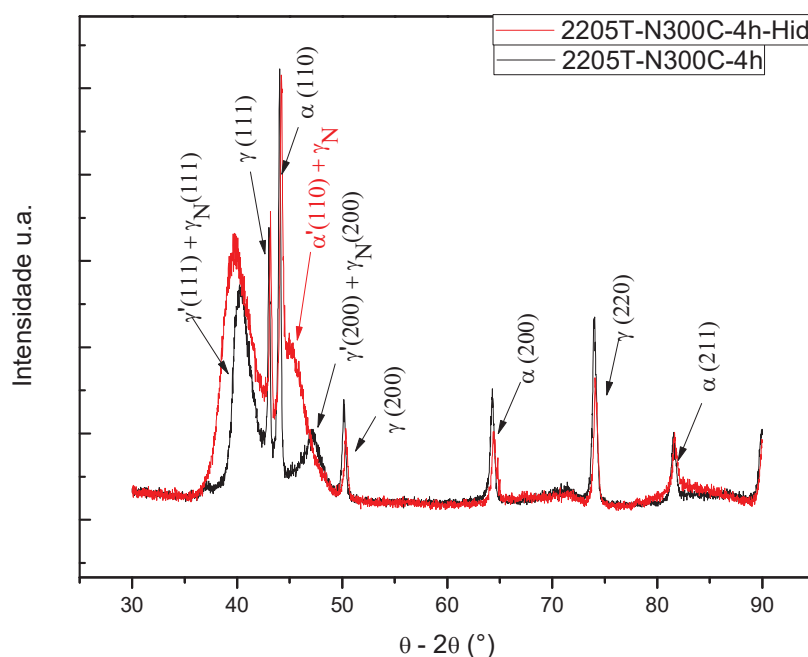
FONTE: o autor.

Gráfico 36: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 4h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N , γ' e α' presentes no aço.



FONTE: o autor.

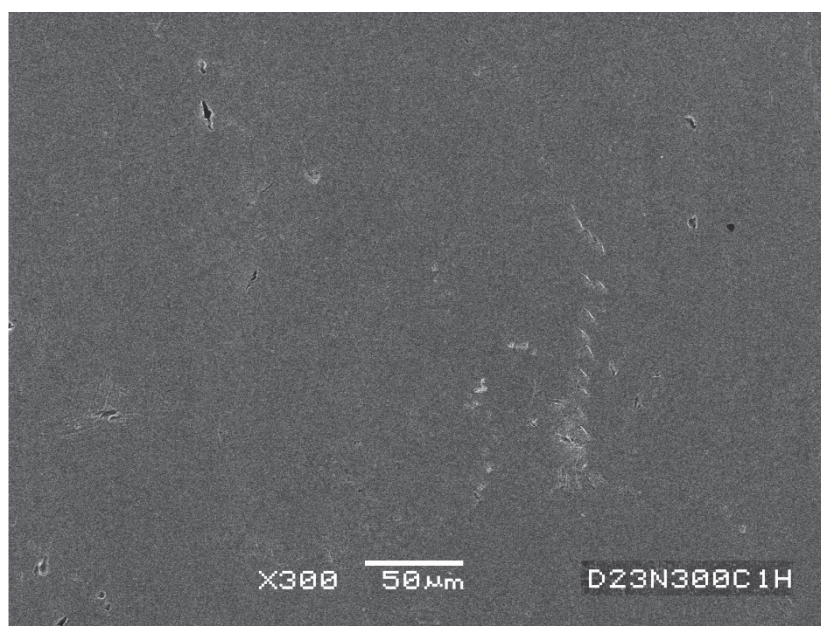
Gráfico 37: Difrátograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado a 300°C por 4h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ , γ_N , γ' e α' presentes no aço.



FONTE: o autor.

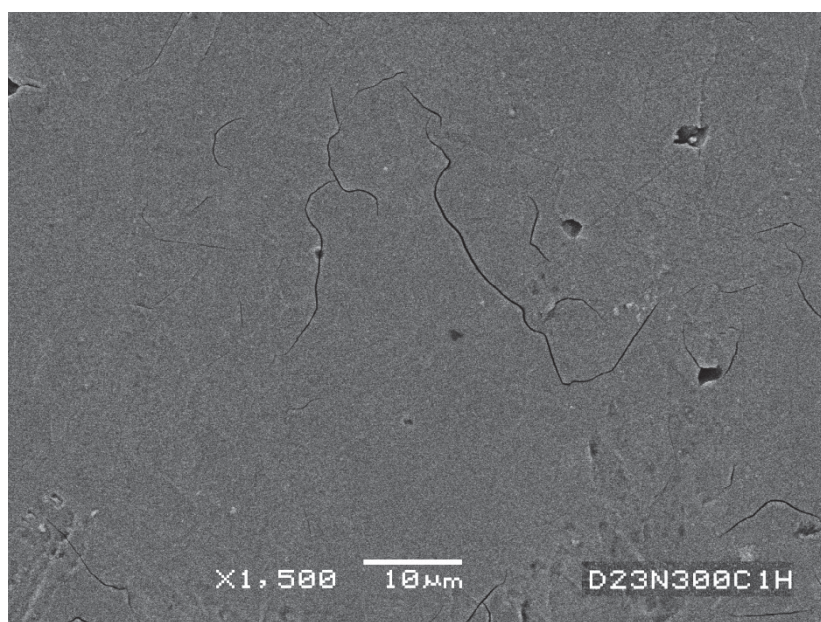
As figuras 4.59, 4.60 e 4.61 são imagens de microscopias eletrônicas de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1 hora a 300°C, hidrogenado por 4 horas e desgaseificado por 7 dias. Nota-se nestas imagens que as trincas são maiores e em menor quantidade, não houve deslocamentos. Na imagem de microscopia de força atômica da figura 4.62, a profundidade das trincas ficou em torno dos 63 nm, ou seja, essas trincas são bem superficiais. Este resultado também é atraente, pois o aço no sentido transversal é mais susceptível à deterioração.

Figura 4.59: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 300x.



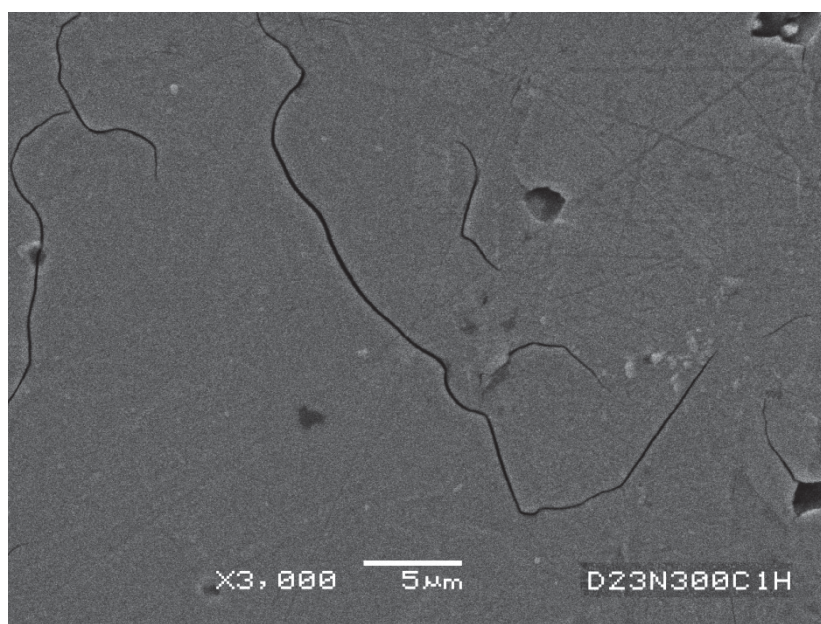
FONTE: o autor.

Figura 4.60: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1h a 300°C, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 1500x.



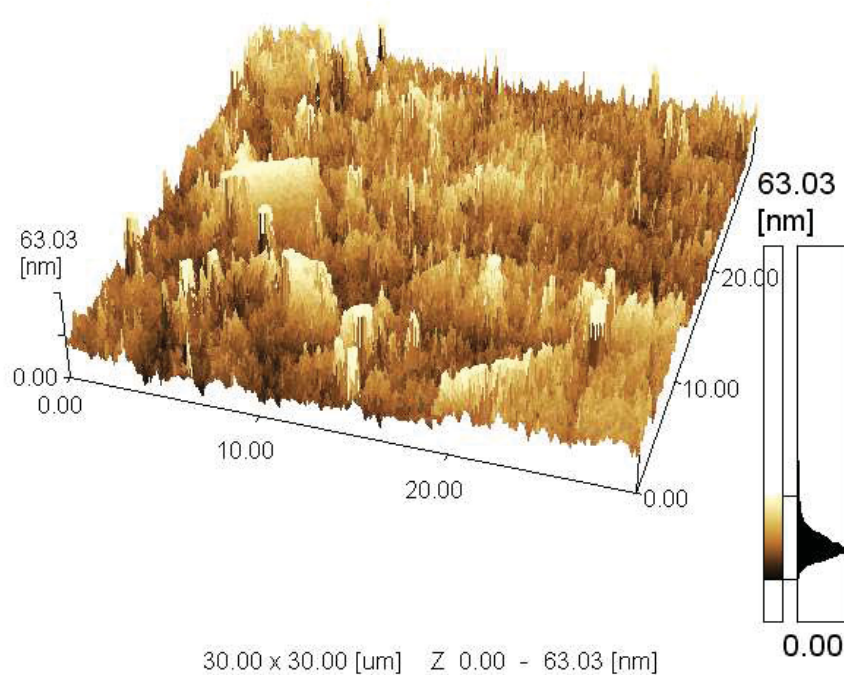
FONTE: o autor.

Figura 4.61: imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1h a 300°C, hydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, com uma ampliação de 3000x.



FONTE: o autor.

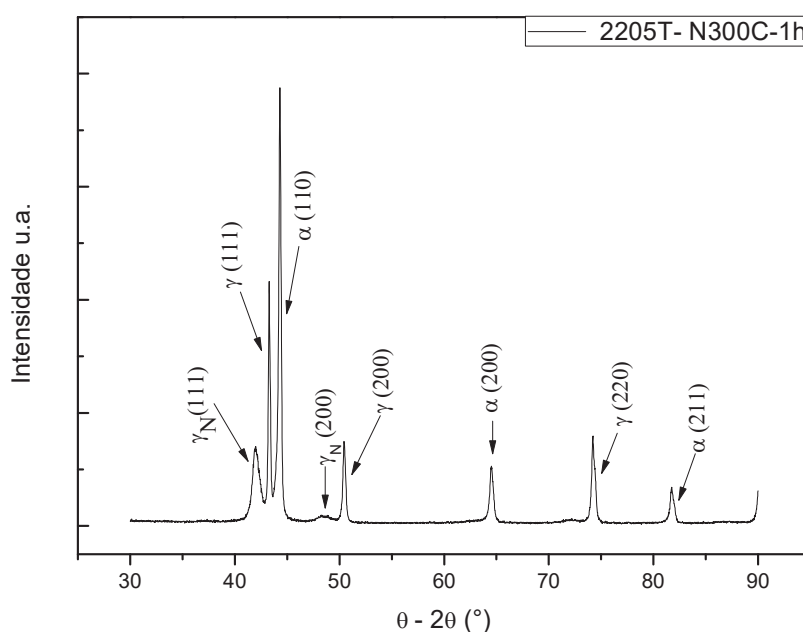
Figura 4.62. Perfil de profundidade da trinca no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205Thydrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, nitretado a 300°C por 1h.



FONTE: o autor.

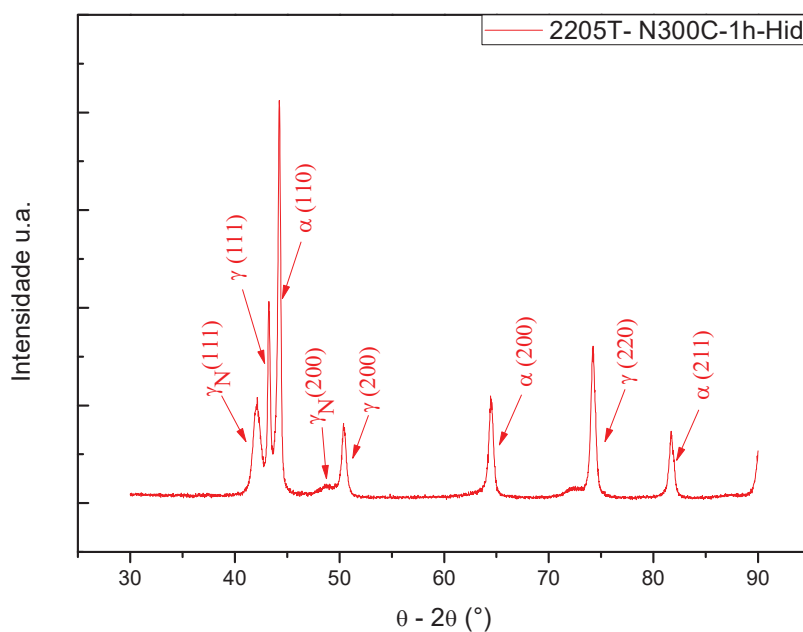
As difratometrias de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado por 1 hora a 300°C são apresentadas nos gráficos 38, 39 e 40. Onde, o gráfico 38 mostra os picos das fases α , γ e γ_N presentes no aço antes da hidrogenação e o gráfico 39 expõe os picos das fases α , γ e γ_N presentes no aço após hidrogenação de 4 horas e desgaseificação de 7 dias, corroborando que não houve transformações de fase com a entrada e a saída do hidrogênio, este resultado é atraente visto que explica o fato do trincamento superficial não ser tão intenso e as trincas serem mais longas. O gráfico 40 é uma plotagem das duas situações do aço, ou seja, antes e após a hidrogenação catódica e neste pode-se notar com mais facilidade que não houve transformação de fase realmente. Outra situação relevante é o fato deste aço no sentido longitudinal não ser diferente do sentido transversal de laminação.

Gráfico 38: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenação, evidenciando os picos das fases α , γ e γ_N presentes no aço.



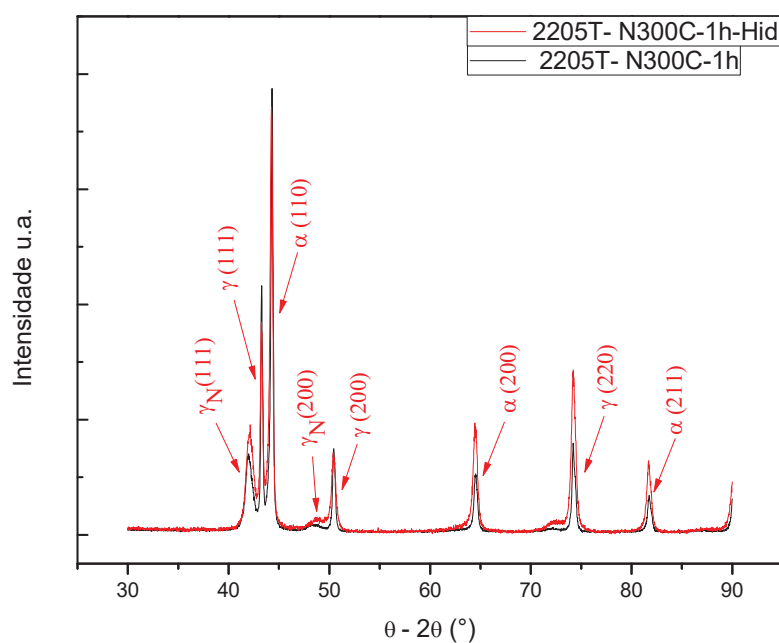
FONTE: o autor.

Gráfico 39: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T, no sentido transversal, nitretado a 300°C por 1h, hidrogenado por 4h e desgaseificado por 7 dias, evidenciando os picos das fases α , γ e γ_N presentes no aço.



FONTE: o autor.

Gráfico 40: Difratoograma de raios-X do aço inoxidável duplex do tipo SAF2205T nitretado a 300°C por 1h, sem hidrogenar e após hidrogenação de 4h (desgaseificado por 7 dias), evidenciando os picos das fases α , γ e γ_N presentes no aço.



FONTE: o autor.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

- ✓ Como previsto o aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 é mais susceptível aos efeitos deletérios do hidrogênio, quando comparado com o aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nas mesmas condições.
- ✓ O hidrogênio induz o surgimento de precipitados Cr_{23}C_6 no aço inoxidável ferrítico do tipo AISI 430, assim como nos grãos ferríticos do aço inoxidável duplex do tipo SAF2101.
- ✓ Após a hidrogenação catódica no aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 surgiram numerosas trincas superficiais, características da fragilização por hidrogênio. Porém, não apareceram os pequenos “buracos” que parecem ser corrosão por pites como no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101. Isto pode ter ocorrido devido ao fato deste aço conter maior teor de molibdênio que o aço inoxidável duplex do tipo SAF2101.
- ✓ O aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 no sentido longitudinal, ou seja, no sentido de laminação teve o mesmo comportamento do próprio aço no sentido transversal ao sentido de laminação, quando submetidos à hidrogenação catódica.
- ✓ A nitretação feita a 380°C não se revelou eficaz contra o hidrogênio em ambos os aços inoxidáveis duplex.
- ✓ O aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 nitretado a 300°C por 4 horas no sentido transversal ao sentido de laminação teve resposta diferente perante o hidrogênio quando comparado com o mesmo aço no sentido de laminação. No sentido de laminação não houve transformação de fase e no sentido transversal houve transformação de γ em α' .
- ✓ Para o aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 longitudinal, ou seja, no sentido de laminação, a melhor condição de nitretação foi a 300°C por 1 hora. Onde houve transformação de fase martensítica, contudo, não houve transformação de fase σ e consequentemente não houve o que parece ser corrosão por pites.

6 CONCLUSÕES

- ✓ O hidrogênio pode induzir a formação da fase sigma (σ) à temperatura ambiente no aço inoxidável duplex do tipo SAF2101, uma vez que induz a formação de precipitados e estes propiciam a formação da fase .
- ✓ No aço inoxidável duplex do tipo SAF2101 sem nitretação após a hidrogenação há um intenso trincamento superficial, assim como o que parece ser corrosão por pites. Isto se deve a formação da fase sigma (σ), fase esta que favorece este tipo de corrosão.
- ✓ A melhor condição de nitretação para o aço inoxidável duplex do tipo SAF2205 foi a 300°C por 4 horas. Nesta condição não houve fragilização por hidrogênio, assim como não houve transformação de fase.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de hidrogenação catódica, em amostras com diferentes temperaturas de nitretação abaixo de 350°C.
- Avaliar o comportamento destes aços perante a ação do hidrogênio com outros tempos de nitretação, pois neste trabalho utilizou-se somente os tempos de 1 e 4 horas.
- Hidrogenar com tempos maiores, visto que, não se sabe qual seria a resposta destes aços com 6, 8 ou 12 horas de hidrogenação.
- Analisar o desempenho destes aços com hidrogenação a quente.
- Testar outros aços, como inoxidáveis austeníticos e ferríticos, nitretados nas mesmas condições frente ao hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM D. P., ALTSTETTER C. J. The effect of Hydrogen on the Yield and Flow Stress of and Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A** (26), pp 2849-2858 (november/1995).

ALVES JR, C. **Nitretação à Plasma - Fundamentos e Aplicações**. Editora UFRN, (2010).

ALVES JR., C.; CASTELETTI, L.C. ; RODRIGUES, J.A. Aumento da durabilidade de facas de aço AISI H13, nitretadas ionicamente., CONGRESSO INTERNACIONAL DE TECNOLOGIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, **ABM**, p.162, (1994).

ALVES JR., C.; RODRIGUES, J.A. Nitretação de aços assistida por plasma-variabilidade de uso para as indústrias nacionais, **Metalurgia - ABM**, v.47, n. 398, p.354-5, (1991).

ALYOUSIF, O. M.; NISHIMURA, R. A hydrogen embrittlement mechanism for sensitized types 304, 316 and 310 austenitic stainless steels in boiling saturated magnesium chloride solutions. **Corrosion Science** 52, p. 7–13 (2010).

ANSELMO, N. Corrosion behavior of supermartensitic stainless steel in aerated and CO₂-Saturated synthetic seawater. **Materials Science and Engineering A**, v.428, p. 7379(2006).

ASM HANDBOOK, **Alloy Phase Diagrams**, vol. 3 pp 11.

ASM HANDBOOK, **Heat Treating**, 2th ed., v. 4, p. 420, (1997).

ASM HANDBOOK, **Metallography and Microstructures**, V. 9, pp. 228-293.

BERTHIER T., KUROMOTO N. K., PAREDES R. S. C. Analysis of Superficial Cracks Nucleation in Austenitic and Superaustenitic Stainless Steel Welds Embritling by Hydrogen, XV CBECIMAT, Natal, Novembro, CD-ROM (2002).

BLAWERT, C.; MORDIKE, B.L.; JIRÁSKOVÁ, Y.; SCHNEEWEISS, O. Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. **Surface and Coatings Technology** 116–119, p. 189–198 (1999).

BONNEL, J. M.; PEASE, N. C.; ATAMERT, S. Welding superduplex stainless steels with flux-cored and metal cored wires. In: STAINLESS STEEL WORD 99 CONFERENCE, PROCEEDINGS, pp. 219-36 (1999).

BORSATO, K. S. Caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas de chapas espessas de aço inoxidável duplex UNS S31803, submetido a ciclos térmicos de soldagem. **Tese de doutorado**, UFSC, Florianópolis(2001).

BRIANT C. L. Hydrogen Assisted Cracking of Type 304 stainless Steel. **Metallurgical Transactions**, vol. 10A, pp 181-189 (1979).

BROOKS, J. A.; THOMPSON, A. W. Microstructural Development and Solidification Cracking Susceptibility of Austenitic Stainless Steel Welds. **International Materials Reviews**, Vol. 36 pp 16-44 (1991).

BRUNATTO, S. F. Estudo e Desenvolvimento do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro com Enriquecimento Superficial Simultâneo de Elementos de Liga em Descarga Elétrica de Cátodo Oco. **Tese** (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, (2000).

BUGAEV V. N., GAVRILJUK V. G., PETROV Y. U. N., TARASENKO A. V. Mechanism of Hydrogen- Induced Phase Transformations in Metals and Alloys. **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 22, Nº 2/3, pp 213-218 (1997).

CARTER, T. S.; CORNISH, L. A. Hydrogen in Metals. **Engineering Failure Analysis**, vol. 8, p. 113-121, (2001).

CHEN, T.H.; YANG, J.R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A** 311, p. 28–41, (2001).

CHIAVERINI V. **Aços e Ferros Fundidos**, 7ª Ed., ABM, pp 382 (2008).

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**, Edgard Blucher, 4ª ed., São Paulo, (2008).

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**, Second Edition (1977), Pp 512.

DELAFOSSÉ D., MAGNIN T. Hydrogen Induced Plasticity in Stress Corrosion Cracking of Engineering Systems. **Engineering fracture Mechanics** 68 pp 697-729 (2001).

DUGDALE, R.A. **Glow discharge material processing**. London, Mills & Boon, p.62, (1971).

EISINGER, N.C.; CRUM, J.R.; SHOEMAKER, L.E. An enhanced superaustenitic stainless steel offers resistance to aggressive media. **Corrosion** 03256 (2003).

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v.459, p. 151-155 (2007).

EZUBER H. M., EL-HOUD A., EL-SHAWESH F. Effects of sigma phase precipitation on seawater pitting of duplex stainless steel. **Science Direct – Desalination**, Vol. 207, pages 268-275, (2007).

FERREIRA P. J., ROBERTSON I. M., BIRNBAUM H. K. Influence of Hydrogen on the Stacking-Fault Energy of an Austenitic Stainless Steel. **PROCEEDINGS OF 7TH INTERNACIONAL CONFERENCE ON INTERGRANULAR AND INTERPHASE BOUNDARIES IN MATERIALS** (1995).

FERREIRA P. J., ROBERTSON J. M., BIRNBAUM H. K. Hydrogen Effects on the Interaction Between Dislocations. *Acta Materialia*, vol. 46 (5) pp 1749-1757 (1998).

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer Verlag, Wien, New York, (1988).

GAO J., JIANG Y., DENG B., ZHANG W., ZHONG C., LI J. Investigation of selective corrosion resistance of aged leqn duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques. **Electrochimica Acta** 54, pp 5830-5835 (2009).

GAVRILJUK V. G., TARASENKO A V., TERESHCHENKO A S. Phase Transformations and Relaxation Phenomena Induced by Hydrogen Stainless Steels. **Int. J. Hydrogen Energy**, vol. 22, N° 2/3, pp 269-277 (1997).

GAVRILJUK V.G., MOGILNY G.S., TEUS S.M., SHYVANYUK V.N. Plastic deformation and phase transformations in austenitic steels in the course of hydrogen charging and subsequent mechanical tests. **Materials Science and Engineering A**, volume 648, pp 260-264, (2015).

GOLDSTEIN J.I. et al Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis - A Textbook for Biologist. **Materials Scientists and Geologists**, Plenum Press, New York, (1992).

GRÜN, R.; GÜNTHER, H. J. Plasma nitriding in industry - problems, new solutions and limits. **Materials Science and Engineering**, v.A140, pp 435-41, (1989).

HABIBOLAHZADEH A., HAFTLANG F. Duplex Surface Treatment of AISI 1045 Steel Via Pack Boriding and Plasma Nitriding: Characterization and Tribological Studies. **Journal of Tribology**, Vol. 140, (2018).

HAN G., HE J., FUKUYAMA S. AND YOKOGAWA K. Effect of Strain-Induced Martensite on Hydrogen Environment Embrittlement of Sensitized Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures. **Acta Metallurgica Inc**, vol. 46, n°13, pp 4559-4570 (1998).

HANINEN H., HAKKARAINENT T. On the Effects of Martensite in Hydrogen Embrittlement of a Cathodically Charged AISI type 304 Austenitic Stainless Steel. **Corrosion - Nace**, vol. 36 (1), pp 47-51 (jan/1980).

HARDIE D., BUTLER J. J. F. Effect of Hydrogen Charging on Fracture Behaviour of 304L Stainless Steel. **Materials Science and Technology**, vol. 6 pp 441-446 (1990).

HARDIE D., CHARLES E.A., LOPEZ A.H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels. **Corrosion Science**, vol. 48, Issue 12, pages 4378-4385, (2006).

HERMES E., OLIVE J. M., PUIGGALI M. Hydrogen Embrittlement of 316L type Stainless Steel. **Materials Science and Engineering A** 272 pp 279-283 (1999).

HERMIDA J. D., ROVIGLIONE A. Stacking Fault Energy decrease in Austenitic Stainless Steels Induced by Hydrogen Pairs Formation. **Scripta Materialia**, vol.39, nº8, pp 1145-1149 (1998).

HOLZWORTH M. L. Hydrogen Embrittlement of type 304L Stainless Steel. **Corrosion – Nace**, vol. 25 (3), pp 107-115 (mar/1969).

HOLZWORTH, M. L.; LOUTHAN, JR., M. R. Hydrogen-Induced Phase Transformation in Type 304L Stainless Steels. **Corrosion-Nace**, v. 24, p. 110-123 (1968).

HOWARD G. N. Treatise on Materials Science and Technology. **Embrittlement of Engineering Alloys**, vol. 25, pp 277 (1983).

HUANG J. H. AND ALTSTETTER C. J. Interbal hydrogen Induced Subcritical Crack Growth in Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical Transactions A**, vol.22 pp 2605-2618 november (1991).

JONES, C.K. Ion Nitriding. CONFERENCE ON HEAT TREATMENT 73, Proceedings London, (1973). The Metals Society, London, pp 71, (1975).

JOUBERT, J.M. Crystal Chemistry and Calphad modeling of the sigma phase. **Progress in Materials Science**, 53, pp 528-583, (2008).

KATZ Y., TYMIAK N., GERBERICH W. W. Nanomechanical Probes as New Approaches to Hydrogen Deformation Interactions Studies. **Engineering Fracture Mechanics** vol. 68 pp 619-646 (2001).

KOTECKI D. J. Landmark Events in the Welding of Stainless Steels. **Advanced Materials Research**, Vol. 794, pp 257-273, (2013).

KUROMOTO N. K. Contribuição dos Efeitos do Hidrogênio na Vida em Fadiga de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Austenítico tipo ABNT 304L/308L. **Tese de doutorado** COPPE/ UFRJ- RJ (1991).

KUROMOTO N. K., FIUSA D. L., CANTÃO M. P., LEPIENSKI C. M., Nanoscratching Characterization of Austenitic Stainless Steel Modified by Cathodic Hydrogenation. **Materials Science and Engineering A** 269 pp 83-89 (1999).

LI X., GONG B., LIU X., DENG C., LI Y. Effects of hydrogen and microstructure on tensile properties and failure mechanism of 304L K-TIG welded joint. **Materials Science & Engineering A**, vol. 735, pp 208–217, (2018).

LI Y., XU T., WANG S., YANG J., LI J., XU T., XU D. Characterization of oxide scales formed on heating equipment in supercritical water gasification process for producing hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, (2019).

LOST A., VOGT J. B. Hardness Variation in a Cathodic Hydrogen-Charged. **Scripta Materialia**, vol. 37, nº10, pp 1499-1504 (1997).

LOTO R. T. Corrosion resistance and morphological deterioration of 316Ti austenitic, GX4CrNiMo16-5-1 martensitic and 444 ferritic stainless steels in aqueous corrosive environments. **Results in Physics** 14, (2019).

LOUTHAN JR. M. R., DERRICK R. G. Hydrogen Transport in Austenitic Stainless Steel. **Corrosion Science**, vol. 15 pp 565-577 (1976).

LUO T., HUANG C., GAO X. An investigation of the effect of hydrogen on ductile fracture using a unit cell model. **International Journal of Hydrogen Energy**, Vol. 44, pages 8627-8640, (2019).

LUPPO M. I., HAZARABEDIAN A., OVEJERO-GARCIA J. Effects os Delta Ferrite on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds. **Corrosion Science** vol. 41 pp 87-103 (1999).

MACADRE A., TSUCHIYAMA T., TAKAKI S. Hydrogen-induced increase in phase stability in metastable austenite of various grain sizes under strain. **J Mater Sci** 52, pp 3419–3428, (2017).

MÄNDL S. , LUTZ J. , DÍAZ C., GERLACH J.W., GARCÍA J.A. Reprint of Influence of Reduced Current Density on Diffusion and Phase Formation during PIII Nitriding of Austenitic Stainless Steel and CoCr Alloys. **Surface & Coatings Technology**, vol. 256, pp 78–84, (2014).

MANOVA, D., MÄNDL, S. Nitrogen Transport in Expanded Austenite Formed in Stainless Steels and CoCr Base Alloys. **Materials Performance and Characterization**, vol. 6, No. 4, pp 617–641, ,(2017).

MATSUOKA S., YAMABE, J., MATSUNAGA, H. Hydrogen-Induced Ductility Loss of Austenitic Stainless Steels for Slow Strain Rate Tensile Testing in High-Pressure Hydrogen Gas. **Solid State Phenomena**, vol. 258, pp. 259-264, (2017).

MEI P.R., GUIMARÃES A. A. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, pp 155-156 (2004).

MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3ª Ed., Blucher, pp. 425-429 (2010).

MICHLER, T.; LEE, Y.; GANGLOFF, R. P.; NAUMANN, J. Influence of macro segregation on hydrogen environment embrittlement of SUS316L stainless steel. **International Journal of Hydrogen Energy** 34, pp 3201 – 3209 (2009).

MICHLER, T.; NAUMANN, J. Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy** 33, pp 2111 – 2122 (2008).

MINE, Y.; HORITA, Z.; MURAKAMI, Y. Effect of hydrogen on martensite formation in austenitic stainless steels in high-pressure torsion. **Acta Materialia** 57, pp 2993–3002 (2009).

MIRANDA P. E. V. Efeitos Mecânico-Metalúrgico do Hidrogênio no Aços Inoxidável Austenítico. **Tese de doutorado** COPPE/ UFRJ- RJ (1987).

MIRANDA P. E. V. Fenomenologia da Fratura Retardada e das Transformações de Fase na Austenita Hidrogenada. **Anais** do VI CBECIMAT, pp 62-67, PUC-Rio dezembro (1984).

MIRANDA P. E. V., SAAVEDRA A AND PASCUAL R. Metallographic Characterization of Hydrogen-Induced Surface Phenomena in an Austenitic Stainless Steel. **Microestructural Science** vol.13 pp 349-359 (1986).

MORRISSEY L.S., HANDRIGAN S. M., NAKHLA S. Quantifying Void Formation and Changes to Microstructure During Hydrogen Charging: A Precursor to Embrittlement and Blistering. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 50, Issue 3, pp 1460–1467, (2019).

MOVCHAN D.N., SHANINA B.D., GAVRILJUK V.G. Hydrogen effect on thermodynamic stability of γ - and ϵ -phases in a Fe-Cr-Mn solid solution. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 38, pp 8471-8477, (2013).

PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of Austenite in Austenite Stainless Steels. **ISIJ Internacional**, 42, pp 325-337(2002).

PAN C., SU Y. J., CHU W. Y., LI Z. B., LIANG D. T., QIAO L. J. Hydrogen Embrittlement of Weld Metal of Austenitic Stainless Steels. **Corrosion Science** vol. 44, pp 1983-1993 (2002).

PAREDES, R. S. C.; RODRIGUEZ, R. M. P. H.; CORREA, S.; CAPRA, A. Obtenção de Intermetálicos FeAl através de Aspersão Térmica com Alumínio e Posterior Tratamento de Refusão. **COTEQ** (2005).

PERNS T. P., ALTSTETTER C. J. Hydrogen Effects in Austenitic Stainless Steels. **Material Science and Engineering A**, vol. 129 pp 99-107 (1990).

POHL, M.; STORZ, O.; GOLGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, vol. 58, pp 65–71 (2007).

PORTER D. A., EASTERLING K. E., SHERIF M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3ª edição, pp 150-157 (2009).

PRESSOUYRE G. M. Trap Theory of Hydrogen Embrittlement. **Acta Metallurgica**, vol. 28, pp 895-911 (1980).

RAO G. S., SEIFERT H. P., RITTER S., SPÄTIG P., QUE Z. Effect of hydrogen on tensile behavior of low alloy steel in the regime of dynamic strain ageing. **Procedia Structural Integrity**, vol. 2, pp 3399–3406, (2016).

ROSSNAGEL, S.M.; CUOMO, J.J.; WESTWOOD, W.D. **Handbook of plasmaprocessing technology - fundamentals, etching, deposition and surfaceinteractions**. New Jersey, Noyes, pp 523, (1989).

ROZENAK P., SIROIS E., LADNA B., BIRNBAUM H.K., SPOONER S. Characterization of hydrogen defects forming during chemicalcharging in the aluminum. **Journal of Alloys and Compounds** 387, pp 201–210, (2005).

RUSET, C. The influence of pressure on temperature uniformity in the plasma nitriding process. **Heat Treatment of Metals**, vol.3, pp 81-84, (1991).

SAMIN A. J., ANDERSSON D. A., HOLBY E. F., UBERUAGA B. P. First-principles localized cluster expansion study of the kinetics of hydrogen diffusion in homogeneous and heterogeneous Fe-Cr alloys. **Physical Review B**, vol. 99, (2019).

SCHWEITZER, P.A. Fundamentals of Metallic Corrosion. Atmospheric and media Corrosion of metals. **Corrosion Engineering Handbook**, New York, (1996).

SHIN I. O., BYRNE J. G. A Study of Hydorgen Embrittlement in 4340 Steel: Mechanic Aspects. **Mater. Sci. Eng.**, vol. 123, pp 169-180, (1990).

SHIN S. E., LEE S. J., NAMBU S., KOSEKI T. Hydrogen embrittlement in multilayer steel consisting of martensitic and twinning-induced plasticity steels. **Materials Science & Engineering A**, vol. 756, pp 508–517, (2019).

SHIVANYUK V.N., GAVRILJUK V.G., FOCT J. Diagnostic experimental results on the hydrogenembrittlement of austenitic steels. **Acta Materialia**, vol. 51, pp 1293–1305 (2003).

SHIVANYUK V. N., SHANINA B. D., TARASENKO A V., GAVRILJUK V. G., FOCT J. Effect of Hydrogen on Atomic Bonds in Austenitic Stainless Steel. **Scripta Materialia**, vol. 44, pp 2765-2773 (2001).

SILVA P. S. C. P. **Comportamento Mecânico e Fratura de Componentes e Estruturas metálicas**. UFPR, pp 171-173 (1999).

SILVA T. C. V., PASCUAL R. E MIRANDA P. E. V. Hydrogen Induced Surface Effects on the Mechanical Properties of type 304 Stainless Steel. **Fracture Prevention in Energy and Transport Systems**, Eds. I. LEMAY, S. N. MONTEIRO, EMAS, London, pp 511-520 (dez/1984).

SMOLA G., GAWEL R., KYZIOL K., MISZCZAK M., GRZESIK Z. Influence of Nickel on the Oxidation Resistance at High Temperatures of Thin Chromium Coatings. **Oxidation of Metals** 91, pp 625–640, (2019).

SRINIVASAN N. , KUMARAN S. S. Role of Alloy Chemistry on Stability of Passive Films in Austenitic Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, pp 1-9, (2019).

SUN, Y. Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon. **Materials Letters** 59, pp 3410 – 3413 (2005).

SUNDARESAN S. Metallurgy of Welding Stainless Steels. **Advanced Materials Research**, vol. 794, pp 274-288, (2013).

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; GUERREIRO, J. L., GOMES, A. M., SILVA, M. R. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 322, pp 29–33 (2010).

TEUS, S.M.; SHYVANYUK, V.N.; GAVRILJUK V.G. Hydrogen-Induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation and the role of ϵ -martensite in hydrogen embrittlement of austenitic steels. **Materials Science and Engineering A** 497, pp 290–294 (2008).

TYSON W. Embrittlement of types 316L and 347 Weld Overlay by Post-Weld Heat Treatment and Hydrogen. **Met. Trans.**, vol. 15A, pp 1475-1484 (jul/1984).
TYSON W. R. Effects of Hydrogen on Austenitic Steels. **Report ERP/PMRL** pp 77-81 (15), 30, dec (1977).

UPADHYA, K.; TIEARNEY, T.C. Plasma techniques for the surface modification and synthesis of novel materials. **JOM**, vol.41, n.6, pp 6-10, (1989).

USUI M., ASANO S. Effect of Hydrogen on Internal Friction and Young's Modulus of Fe-Cr-Mn Austenitic Stainless Steel. **Scripta Materialia**, vol. 34 (11) pp 1691-1696 (1996).

VERMA J., TAIWADE R. V., KHATIRKAR R. K., KUMAR A. A Comparative Study on the Effect of Electrode on Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Welds of 2205 Austeno-Ferritic and 316L Austenitic Stainless Steel. **Materials Transactions**, vol. 57, pp 494 – 500, (2016).

YANG J., ZHENG W., HE Y., GAO Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. **Journal of Manufacturing Processes**, vol. 36, pp 126-137, (2018).

YAZICI M., KOVACI H., YETIM A.F., ÇELİK A. Structural, mechanical and tribological properties of Ti and TiN coatings on 316L stainless steel. **Ceramics International**, vol. 44, pp 14195-14201, (2018).

YE C. , KAN W., LI Y., PAN H. Experimental study of hydrogen embrittlement on AISI 304 stainless steels and Rayleigh wave characterization. **Engineering Failure Analysis**, vol. 34, pp 228–234, (2013).

YOSHIOKA Y., YOKOYAMA K., SAKAI J. Role of Dynamic Interactions between Hydrogen and Straininduced Martensite Transformation in Hydrogen Embrittlement of Type 304 Stainless Steel. **ISIJ International**, vol. 55, pp 1772–1780, (2015).

WANG Y., WU X., WU W. Effect of α' Martensite Content Induced by Tensile Plastic Prestrain on Hydrogen Transport and Hydrogen Embrittlement of 304L Austenitic Stainless Steel. **Metals**, vol. 8, pp 660, (2018).

ZHANG B., MA X.L. A review—Pitting corrosion initiation investigated by TEM. **Journal of Materials Science & Technology**, vol. 35, pp 1455–1465, (2019).

ZHANG L., XIONG X., YAN Y., GAO K., QIAO L., SU Y. Atomic modeling for the initial stage of chromium passivation. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, vol. 26, n 6, pp 732, (2019).

ZHENG W., HE Y., YANG J., GAO Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. **Journal of Manufacturing Processes**, vol. 36, pp 126–137, (2018).

ZHOU X., MOUSSEAU N., SONG J. Is Hydrogen Diffusion along Grain Boundaries Fast or Slow? Atomistic Origin and Mechanistic Modeling. **Physical Review Letters** 122, (2019).

ZINBI , A. ; BOUCHOU, A. Delayed cracking in 301 austenitic steel after bending process: Martensitic transformation and hydrogen embrittlement analysis. **Engineering Failure Analysis** (2009).